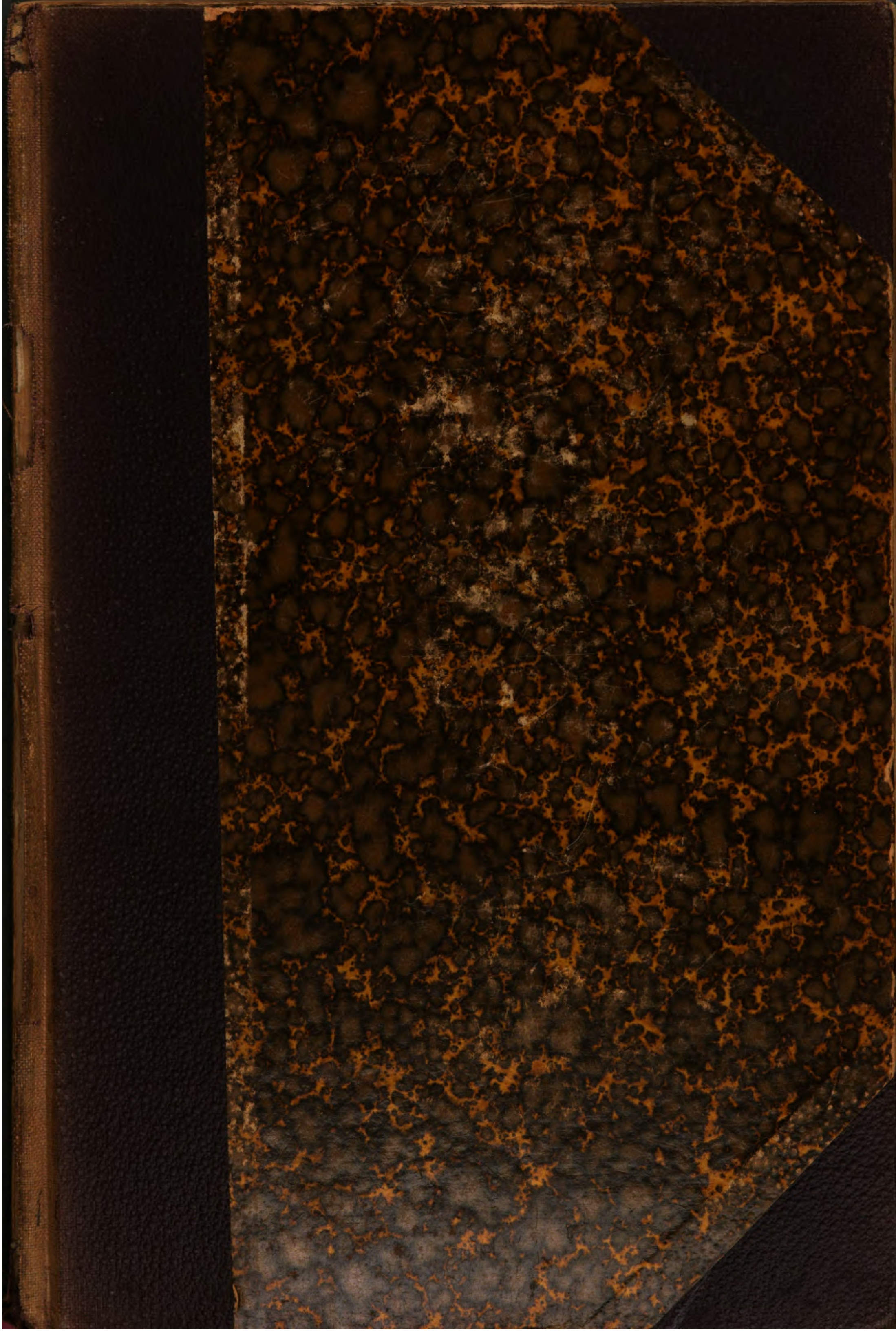


BIOLOGY
LIBRARY

ARCHIV
DER
PHARMAZIE

herausgegeben
vom
Deutschen Apotheker-Verein
unter Redaktion von
E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 239.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1901.

RS1
A8
v.239
BIOLOGY
LIBRARY

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Von H. Thoms.

Einige Beobachtungen bei der Destillation des Rizinusöles zwecks Darstellung der Undecylensäure.

Von H. Thoms und G. Fendler.

Unterwirft man Rizinusöl der Destillation, so erstarrt, nachdem ein grosser Teil des Oeles übergegangen ist, der Retorteninhalt ganz plötzlich unter lebhafter Gasentwickelung zu einer klebrigen Masse von schwammiger, kautschukähnlicher Konsistenz. Dieser merkwürdige Körper ist bereits von verschiedenen Chemikern einer Untersuchung unterzogen worden, meist aber mit negativem Erfolge. Erst auf Grund der Arbeiten von Krafft und Brunner war es möglich, sich ein Bild von der Art und dem Entstehen jenes Körpers zu machen.

Krafft¹) destillierte das Rizinusöl im luftverdünnten Raum und erhielt hierbei als Destillationsprodukte Oenanthol und Undecylensäure:

$$\underset{\text{Ricinolsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} = \underset{\text{Undecylensäure}}{C_{11}H_{20}O_2} + \underset{\text{Oenanthol.}}{C_7H_{14}O}$$

Als Rückstand verbleibt der oben erwähnte Körper. Wir unterwarfen grössere Mengen Rizinusöl in Anteilen von etwa 150 g der Destillation bei einem Drucke von 8—10 mm. Bei ca. 100° beginnt eine fast farblose ölige Flüssigkeit überzugehen, während das Thermometer langsam bis auf ca. 280° steigt. Ist etwa die Hälfte des Oeles übergegangen, so erstarrt der Inhalt des Destillationskolbens plötzlich, indem er schwammig aufquillt und sein Volumen auf ein vielfaches vermehrt; in diesem Moment muss unverzüglich die Flamme entfernt und das Vakuum aufgehoben werden, andernfalls die Masse den ganzen Apparat anfüllt und das Zerspringen des Destillationsgefässes bewirkt.

Der so im Rückstande bleibende Körper wird von keinem Lösungsmittel aufgenommen und kann daher nur mechanisch aus dem Kolben entfernt werden. Bei der Verseifung liefert er ein Oel.

J. Staněk²) reinigt den Körper durch Aufquellenlassen in Weingeist, Abpressen, Aufquellenlassen in Aether, erneutes Abpressen und Wiederholung des Verfahrens mit Alkohol. Aus seinen Analysen berechnet er die Formel $C_{42}H_{68}O_5$.

---

¹) Ber. d. d. chem. Ges. X, 2034.

²) Journ. f. prakt. Chemie 63, 138.

M505226

Zusammenfassend sagt er, der kautschukähnliche Körper $C_{42}H_{68}O_5$ sei eine den Fetten analoge Verbindung, welche bei der Verseifung statt Glyzerin ein braunes Harz liefere. Erhitzt gebe sie, wie diese, Acrolein. Er bezeichnet den Körper als Acryloxydverbindung, entstanden aus Pyrorizinussäure und Acrolein.

Leeds¹) analysiert das durch Verseifung erhaltene Oel und findet hierfür die Zahlen: C 70,22 H 10,04. Er zerlegt das Oel in 3 Fraktionen, welche er analysiert, ohne die Zahlen verwerten zu können. Ferner weist er darauf hin, dass er im Gegensatz zu Staněk weder durch Verseifung, noch durch Destillation Acrolein auffinden konnte, dass also keine Acroleinverbindung vorliegt.

Krafft und Brunner²) reinigen den Rückstand nur mit Aether, sie finden folgende Zahlen:

						Berechnet für $(C_{11}H_{20}O_2)x$:
C	70,91	71,70	71,20	70,02	70,86 %	71,74 %
H	10,57	10,50	10,39	10,32	10,97 „	10,87 „

und halten das Produkt für Poly-Undecylensäure. Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhalten sie Nonylsäure, durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure Sebacinsäure, Produkte, welche Undecylensäure unter denselben Bedingungen liefert.

Brunner³) erhält den Körper neben Diundecylensäure durch Erhitzen von Undecylensäure auf 300° und vermutet, dass bei dem Polymerisationsprozess die Undecylensäure die hauptsächliche Rolle spielt.

Untersuchung des Destillationsrückstandes.

Nachdem der Rückstand aus dem Kolben entfernt war, wurde er nacheinander mit Alkohol, Chloroform und Aether behandelt, schliesslich 6 Stunden lang bei 100° im Vakuum und weitere 24 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Er war alsdann hellgelb, nur noch wenig elastisch und nicht mehr klebrig, jedoch nicht zu Pulver zerreiblich.

I. 0,1362 g Substanz lieferten 0,3716 g CO_2 und 0,1300 g H_2O
II. 0,2022 „ „ „ 0,5486 „ „ „ 0,1918 „ „

	Gefunden:		Berechnet auf
	I.	II.	$C_{33}H_{58}O_5$:
C	74,41 %	73,99 %	74,16 %
H	10,61 „	10,48 „	10,86 „

Der Formel $C_{33}H_{58}O_5$, entsprechend der Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_2)_3 - H_2O$, gemäss, ist der Körper als das Anhydrid der bisher unbekannten Triundecylensäure aufzufassen. Unsere Zahlen

---

¹) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 290.

²) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2980.

³) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 224.

weichen von denen der früheren Autoren ab, ebenso wie die Zahlen jener untereinander abweichen. Jedoch glauben wir die Reinigung am rationellsten durchgeführt zu haben, soweit dies überhaupt möglich ist. Krafft und Brunner fanden wohl so niedrige Werte für Kohlenstoff, weil sie zur Reinigung nur Aether anwendeten, infolgedessen anhaftendes Glyzerin natürlich zurückbleiben musste.

Das Verseifungsprodukt.

Der Körper verseift sich mit wässeriger Kalilauge schwer, mit alkoholischer sehr leicht. Bei der Verseifung tritt Bräunung ein. Zerlegt man die wässerige Lösung der Seife mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus, so bleibt eine sehr geringe Menge harziger Substanz ungelöst. Der Verdampfungsrückstand des Aethers stellt ein dickflüssiges, rotbraunes Oel von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche dar.

Prüfung auf Glyzerin. Bei der Verseifung wird kein Glyzerin gebildet. Um dies festzustellen wurde die vom abgeschiedenen Oele befreite schwefelsaure wässerige Flüssigkeit mit Baryumkarbonat neutralisiert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Die filtrierte alkoholische Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen kein Glyzerin, sondern nur eine sehr geringe Quantität eines wasserlöslichen, mit Kupfer- und Silbersalzen fällbaren Körpers, dessen Menge für die nähere Untersuchung zu winzig war, und der wohl als Verunreinigung oder als Zersetzungsprodukt zu betrachten ist.

Ist der kautschukähnliche Körper Triundecylensäureanhydrid, so muss durch seine Verseifung eine zweibasische Triundecylensäure entstehen. Die Analyse des im Dampfbade vollkommen vom Aether befreiten und über Schwefelsäure getrockneten Verseifungsproduktes ergab nun allerdings wenig zutreffende Zahlen. Es ist dies jedoch nicht verwunderlich, da bei der Verseifung sicherlich auch eine partielle Zersetzung des hochmolekularen Körpers stattfindet, wie aus dem Auftreten des erwähnten Nebenproduktes schon hervorgeht; leider ist eine Reinigung des Oeles durch Destillation oder auf anderem Wege ausgeschlossen.

Das Verseifungsprodukt entfärbt in Schwefelkohlenstofflösung leicht Brom; sowie ein Ueberschuss des Halogens zugegen ist, tritt Bromwasserstoffentwickelung auf.

Destilliert man das durch Verseifung erhaltene Oel unter 100 mm Druck, so geht die knappe Hälfte als schwach gefärbte Flüssigkeit über, während der Rückstand, genau wie bei der Destillation des Rizinusöls selbst, wieder ganz plötzlich zu dem kautschukähnlichen Körper erstarrt. Hieraus geht hervor, dass die Generatoren dieses

Körpers in dem Verseifungsprodukt noch vorhanden sind, und dass durch die Verseifung keine so durchgreifende Veränderung stattgefunden haben kann, wie bei der Verseifung eines Fettes; offenbar wird nur Wasser aufgenommen.

Das Destillat hat sauren Charakter; es wurde nicht näher untersucht, da ein analysenreiner Körper nicht daraus isoliert werden konnte.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Zerlegen der mit Wasser aufgenommenen Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhält man sowohl aus dem ursprünglichen wie aus dem verseiften Rückstand dasselbe Produkt, eine niedrigschmelzende Masse. Ein beträchtlicher Anteil dieses Schmelzproduktes geht unter 100 mm Druck bei 280° über und erstarrt in der Vorlage talgartig. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren dieses Destillats aus verdünntem Alkohol erhielten wir eine Säure vom Schmelzpunkt 36°, welche Brom entfärbt und nach der Analyse die Zusammensetzung einer Hexadecylensäure besitzt.

I. 0,1486 g Substanz lieferten 0,4101 g CO_2 und 0,1582 g H_2O
II. 0,1404 „ „ „ 0,3894 „ „ „ 0,1520 „ „

Berechnet für $C_{16}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	 II.
C 75,59%	75,26%	75,64%
H 11,81 „	11,82 „	12,03 „

Brunner fand hierbei Nonylsäure, welche auch durch Schmelzen von Undecylensäure mit Kaliumhydroxyd entsteht. Wahrscheinlich ist dieselbe im zuerst übergehenden Anteile des Produktes der Kalischmelze enthalten. Wir haben uns auf ihre Isolierung nicht weiter eingelassen.

Oxydation. Sowohl bei 0° wie bei 60° mit der 5fachen Menge rauchender Salpetersäure mehrere Stunden behandelt, giebt das durch Verseifung erhaltene Oel dieselben Produkte. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein Oel ab. Dieses wurde mit Kaliumhydroxyd und Wasser in Lösung gebracht, filtriert, aus dem Filtrat mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Aethers war von Salbenkonsistenz; er wurde mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aufgenommen und mit Baryumacetat gefällt. Das Filtrat vom Baryumniederschlag gab mit Bleiacetat noch eine reichliche Fällung. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 129° und erwies sich als Sebacinsäure. Die Säure aus dem Baryumsalz war braun und halbflüssig; sie wurde zur Reinigung aus alkoholischer Lösung mit Baryumacetat gefällt und aus dem Salze wieder abgeschieden. Die Reinigung gelang jedoch nur unvollkommen. Die Analyse dieser Säure spricht für die Formel $C_{13}H_{22}O_4$.

I. 0,1164 g Substanz lieferten 0,2746 g CO_2 und 0,0944 g H_2O
II. 0,1369 „ „ „ 0,3202 „ „ „ 0,1106 „ „

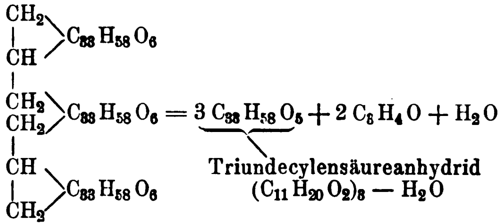
Berechnet für	Gefunden:	
$C_{13}H_{22}O_4$	I.	II.
C 64,46%	64,34%	63,93%
H 9,09 „	9,01 „	8,80 „

Jedenfalls geht aus dem Umstande, dass der Körper sowohl durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, wie durch Oxydation mit Salpetersäure Säuren zu liefern vermag, die höher molekular sind als die Undecylensäure, neben solchen, die auch unter den gleichen Bedingungen aus letzterer entstehen, hervor, dass die Undecylensäuremoleküle in demselben sehr fest miteinander verkettet sein müssen.

Durch Kaliumpermanganat wird das Verseifungsprodukt nur sehr träge angegriffen; beim völligen Aufoxydieren entstehen neben Sebacinsäure niedere Fettsäuren.

Für die Aufklärung der Entstehung des kautschukähnlichen Körpers sind wohl auch folgende Beobachtungen von Wichtigkeit. Gelingt es, die Destillation kurz vor Beginn der stürmischen Gasentwickelung zu unterbrechen, so erhält man im Rückstande ein dickes, bernsteingelbes Oel. Dasselbe löst sich in Aether und lässt sich aus dieser Lösung durch Weingeist wieder abscheiden, verhält sich also wie die meisten fetten Oele und anders wie das Rizinusöl selbst, das ja von Alkohol gelöst wird. Wir reinigten diesen flüssigen Rückstand durch lange fortgesetztes Waschen mit Alkohol und nachfolgendes Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum. Erhitzt man das so gereinigte Produkt vorsichtig im Reagenzglase, so erstarrt es alsbald unter Acroleinentwicklung zu der bekannten kautschukähnlichen Masse.

Um festzustellen, ob in dem flüssig gebliebenen Rückstande ein Glyzerid vorliegt, verseiften wir 55,0 g desselben mit alkoholischer Kalilauge, was sehr leicht und schnell von statten ging. Die vom Alkohol befreite Seife zerlegten wir in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelten mit Aether aus, neutralisierten die wässerige Flüssigkeit mit Baryumkarbonat, filtrierten, dampften ein und extrahierten den Rückstand mit Alkohol. Der Verdampfungsrückstand des Alkohols wog nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 5,4 g, hatte die charakteristischen physikalischen Eigenschaften und den Geschmack des Glyzerins, lieferte auch beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acrolein. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass der flüssig gebliebene Rückstand aus dem Glyzeride der zweibasischen Triundecylensäure besteht, welches beim Erhitzen sehr leicht die Bestandteile des Glyzerins in Form von Acrolein und Wasser abgiebt und in Triundecylensäureanhydrid übergeht, im Sinne folgender Gleichung:



$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array} > C_{33}H_{58}O_6 \ldots = \underbrace{3\,C_{33}H_{58}O_5}_{\text{Triundecylensäureanhydrid}} + 2\,C_3H_4O + H_2O$$

$$(C_{11}H_{20}O_2)_3 - H_2O$$

Triundecylensäureglyzerid.

Zur Unterstützung dieser Ansicht diene noch folgendes:

Wie oben angegeben, wurden aus 55,0 flüssigem Rückstand 5,4 g Glyzerin = 9,82% erhalten. Das Glyzerid der zweibasischen Triundecylensäure verlangt theoretisch 10,59%. Jedoch sei hierbei darauf hingewiesen, dass je nach dem Zeitpunkt, an dem die Destillation unterbrochen wurde, es handelt sich hierbei nur um Sekunden, die Zusammensetzung des Körpers natürlich etwas differiert, wie man schon aus der nicht immer gleichen Konsistenz sehen kann. Die Analyse desselben Produktes, mit dem obige Glyzerinbestimmung vorgenommen wurde, ergab jedoch auf Triundecylensäureglyzerid gut stimmende Zahlen:

0,1570 g Substanz lieferten 0,4166 g CO_2 und 0,1482 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{105}H_{184}O_{18}$:	Gefunden:
C	72,75%	72,37%
H	10,62 „	10,48 „

Das durch Verseifen des flüssig gebliebenen Rückstandes erhaltene Produkt ist mit dem aus dem festen Rückstande erhaltenen identisch.

Zusammenfassung.

Gegen das Ende der Rizinusöldestillation im Vakuum bildet sich ein Glyzerid, offenbar das der zweibasischen Triundecylensäure. Dieses geht beim weiteren Erhitzen unter stürmischer Entwickelung von Acrolein und Wasser in Triundecylensäureanhydrid über. Durch Verseifen des Triundecylensäureanhydrids entsteht vermutlich Triundecylensäure, welche sich jedoch nicht rein darstellen lässt.

Unter den Destillationsprodukten des aus der Kalischmelze des Rizinusöldestillationsrückstandes isolierten Säuregemisches findet sich ein neues Glied der Oelsäurereihe mit 16 Kohlenstoffatomen und dem Schmelzpunkt 36°.

Aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

35. Ueber die Oeldrüsen.

Von A. Tschirch und O. Tunmann.

(Eingegangen den 16. X. 1900.)

Während Bau und Entwickelungsgeschichte der schizogenen, schizolysigenen und oblitoschizogenen Sekretbehälter jetzt als im allgemeinen ermittelt gelten können und auch über die Bildung des Sekretes in ihnen Untersuchungen vorliegen[1]), war man zu einer klaren Vorstellung über die Bildung des Sekretes in den Oeldrüsen, den Colleteren und Drüsenflächen noch nicht gelangt. Die Frage, ob das Sekret subkutikular entsteht oder in den sezernierenden und Stielzellen gebildet und in den Subkutikularraum sezerniert wird, ist noch nicht beantwortet. Nachstehende Zeilen sollen einen Beitrag zur Lösung dieser Frage liefern.

Die Bildung der Sekrete in diesen Organen haben Hanstein, Behrens, Haberlandt, de Bary und Tschirch studiert.

Behrens und Haberlandt sind der Ansicht, dass das Sekret bereits in den sezernierenden Zellen entsteht, in kleinen Tröpfchen die Cellulosemembran durchdringt oder durch dieselbe hindurchgepresst wird und sich alsdann unter der Kutikula in grösserer Menge ansammelt. Diese Anschauung wurde von Hanstein[2]) begründet, dessen Arbeit grundlegend für die hier in Rede stehenden Verhältnisse ist, und auch wichtige Belege dafür liefert, dass das Sekret nicht im Zellinhalte, sondern subkutikular gebildet wird, so dass Hanstein selbst sogar bereits die Vermutung ausspricht, dass vielleicht das harzige Sekret seine eigentliche Natur erst annimmt, nachdem es in chemisch anderer Beschaffenheit die Zellmembran durchdrungen hat.

de Bary fand bei seinen zahlreichen Beobachtungen, dass das Sekret stets zwischen Kutikula und Zellmembran sich befindet und gelangt zu dem Resultat, dass dasselbe in der Zellwand selbst entsteht.

Der eine von uns[3]) hat in letzter Zeit sich eingehend mit der Sekretbildung der Epidermaldrüsen beschäftigt. Schon früher hatte derselbe gezeigt, dass die Harzbildung bei den inneren Sekretbehältern in einer wahrscheinlich zur Membran gehörigen Schicht vor sich geht, welche er die „resinogene Schicht“ nannte, und welche die Fähigkeit besitzt, Harz zu bilden, trotzdem sie vom Plasma der sezernierenden Zellen durch eine Cellulosewand getrennt ist. Diese resinogene Schicht muss wohl als eine verschleimte Membranpartie der Sezernierungszellen angesehen werden. Da nun die inneren Sekretbehälter mit den Sekretdrüsen manche Aehnlichkeit darbieten, so suchte und fand Tschirch später die resinogene Schicht auch bei den Drüsen. Führen ja doch die allermeisten Drüsen im subkutikularen Raume neben Harz auch eine schleimige Substanz, welche man als Schleim der resinogenen Schicht betrachten kann und die mit derjenigen der schizogenen Behälter vielfache Uebereinstimmung besitzt. Tschirch[1]) betrachtet daher den Schleim der Drüsen als eine zur Membran der sezernierenden Zellen gehörige Schicht, welche als eine der resinogenen Schicht der inneren Sekretbehälter analoge Bildung aufzufassen ist.

---

[1]) Vergl. Tschirch: Die Harze und Harzbehälter Gebr. Bornträger 1900, dort auch eine vorläufige Mitteilung über die Oeldrüsen, S. 381.

[2]) Hanstein: Botanische Zeitung 1868.

[3]) Tschirch u. Oesterle: Anatomischer Atlas. Leipzig.

Bei unseren Untersuchungen wurde nicht nur Wert auf Ermittelung des Ortes der Harzbildung gelegt, sondern auch die resinogene Schicht näher studiert, und ausserdem Rücksicht auf alle die Bildungen genommen, welche sich in Stiel- und Sezernierungszellen vornehmlich in Tropfenform finden und deren Beziehungen zu dem Sekrete noch nicht aufgeklärt waren.

Zur besseren Erkennung des Harzes bedient man sich verschiedener Harzfärbemethoden, welche auf ihre Brauchbarkeit eingehend geprüft wurden. Jedoch haben dieselben (Anilinviolett, Chinolinblau, Sudan III u. a.) den Nachteil, dass auch andere Körper, wie Kutikula, Fett, Gerbstoff, ja selbst verholzte und verkorkte Membranen gleichzeitig den Farbstoff mehr oder weniger aufnehmen. Verhältnismässig gute Resultate lieferte verdünnte Alkannatinktur, aber auch mit dieser färbt sich Fett. Das Unverdorben-Franchimont'sche Reagenz lieferte keine günstigen Ergebnisse. So gingen die Drüsen der Labiaten durch Aufreissen der Kutikula schon nach mehrtägigem Liegen in der Kupferacetatlösung zu Grunde, während das Sekret der Kompositen und vieler anderer Pflanzen sich auch nach langer Zeit nicht färbte. Es zeigte sich, dass nur die Koniferenharze nach 2 Monate langer Behandlung mit Kupferacetat smaragdgrün gefärbt und gehärtet waren. Die Sekrete der Hypericaceen, von Agaricus, Cannabis und Capsicum waren grünlich geworden. Vielleicht liegen die Verhältnisse hier so, dass sich nur solche Harze grün färben, welche freie Resinolsäuren enthalten und deren Harzsäuren Kupfersalze bilden. In sehr vielen Fällen, besonders wenn es sich um Unterscheidung der Harze von Fetten handelt, ist Verseifung mit Kalilauge brauchbar[2]), namentlich dann, wenn im subkutikularen Raum ein Balsamtropfen vorhanden ist, der gegen Kali resistent ist. Am besten bewährt sich das Verfahren die Schnitte in einem Schälchen mit Kalilauge zu behandeln und dann zur Entfernung der Fettseifen gut mit destilliertem Wasser mehrmals auszuwaschen. Die Konzentration der Kalilauge ist für jeden speziellen Fall auszuprobieren, meistens leistet eine 15 bis 25%ige Kalilauge gute Dienste. Auch die Dauer der Maceration muss bei den einzelnen Pflanzen verschieden gewählt werden. In einigen wenigen Fällen löst sich das Sekret dagegen leicht in Kali, so bei Populus, Cannabis, Alnus bereits beim Zufliessenlassen unter dem Deckglase, während alsdann die durch stärkeres Lichtbrechungsvermögen sich auszeichnenden Tropfen in den Sezernierungszellen durch Kali bedeutend schwerer sich entfernen lassen.

---

[1]) Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter, S. 384. Leipzig 1900.

[2]) Vergl. Tschirch, Verhandl. der Münchener Naturforscherverss. 1899, Sektion Botanik.

Aus dem zahlreichen von uns untersuchten Material sei hier nur Einiges von den für die Pharmakognosie wichtigeren Pflanzen erwähnt.

Die Vanille hat an den Medianen ihrer Fruchtblätter sezernierende Trichome. Das wahrscheinlich im frischen Zustande ölige Sekret war an dem untersuchten Alkoholmaterial, bereits völlig verharzt, lag nur den Papillen auf, die Papillen selbst waren völlig sekretfrei. Das Sekret ist sehr beständig gegen Mineralsäuren und Alkohol. Die Membran der Papillen zeigt Cellulosereaktion. Eine Kutikula konnte nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist dieselbe schon frühzeitig im Sekret zu Grunde gegangen oder hat sich sekundär in Harz umgewandelt.

Die Winterknospen von Populus nigra und balsamifera werden von Harz verklebt, welches in Drüsenflächen gebildet wird. Diese Drüsenflächen sind nur auf der Innenseite der Deckschuppen vorhanden, dehnen sich aber ununterbrochen von der Basis bis zur Spitze über den mittleren Teil der Deckblätter aus. Die Zellen der Drüsenflächen entstehen aus gewöhnlichen Epidermiszellen durch Streckung derselben und sind am Ende ihrer Ausbildung meist doppelt so hoch als diese. Die Papillenzellen liefern nun die Stoffe, aus denen subkutikular die resinogene Schicht und schliesslich das Sekret entsteht. Die Kutikula hebt sich, man sieht unter derselben einzelne sehr kleine Stäbchen und Körner von starkem Lichtbrechungsvermögen auftreten. Später füllt das Harz bei weiterer Sekretbildung den ganzen subkutikularen Raum gleichmässig an. Die jungen Blattanlagen nehmen in der Knospe an der Sekreterzeugung nicht teil, jedoch sind die jungen entfalteten Blätter durch Harzabscheidung ausgezeichnet, welche durch Drüsenflächen geschieht, die besonders an den Blattzähnen und Blatträndern zur Entwickelung gelangen.

Von den Kupuliferen wurde Corylus und Alnus untersucht. Corylus besitzt Colleteren, sowohl an den Deckblättern, als auch an den Blattanlagen. Der lange, mehrreihige Stiel erweitert sich allmählich zu einem keulenförmigen Drüsenkopf. Die jungen zur Entfaltung gelangten Blätter, an denen noch einzelne, zusammengefallene Colleteren anzutreffen sind, entwickeln Harzdrüsen, welche auf kurzem mehrreihigem Stiel ein rundes Köpfchen mit radial gestellten Sezernierungszellen tragen. Bei Alnus sind die köpfchenförmigen kleinen Drüsen, sowohl an den Deckblättern, als auch an den jungen Laubblättern vorhanden.

Von Cannabis sativa sei erwähnt, dass die Drüsen, welche an allen Teilen der Pflanze, besonders zahlreich aber an den weiblichen Inflorescenzen vorkommen, nach dem Labiatentypus gebaut sind, d. h. es sitzt einer Stielzelle ein mehrzelliger Drüsenkopf auf, dessen Zellen neben einander liegen. Die Drüsen sitzen der Epidermis direkt auf, erst nach der Befruchtung der Blüte entwickeln sich lange vielzellige Stiele, und manchmal gabelt sich dieser Stiel in zwei Aeste, so dass auf gemeinsamem Stiel zwei Drüsen sich befinden. Das Sekret, eine Lösung von Harz in ätherischem Oel, entsteht namentlich bei den Drüsen der Fruchtblätter in solcher Menge, dass die Kutikula sehr schnell nach Bildung desselben zerrissen und gesprengt wird, und das Sekret sich über den Stiel und die angrenzenden Partien ergiesst. Das anfangs farblose Sekret nimmt allmählich gelbe Farbe an, welche beim Trocknen der Pflanzenteile ins Braune übergeht. Die Sezernierungszellen zeichnen sich durch hohen Gerbstoffgehalt aus, führen Eiweisssubstanzen und Fett.

Von den verschiedenen Pelargoniumarten wurde Pelargonium roseum eingehend untersucht. Die sogenannten Köpfchenhaare nehmen nicht viel an der Sekreterzeugung teil. Die weitaus grössten Mengen ätherischen Oeles werden in Drüsen gebildet, welche 40 bis 60 mik. lang werden und zumeist auf der Unterseite jüngerer Blätter stehen. Ihre Entwicklung ist höchst einfach. Eine Epidermiszelle wölbt sich empor, teilt sich durch Horizontalwände und bildet ein 3 bis 4-, seltener 5 bis 6-zelliges Trichom. Die Endzelle vergrössert sich stark und wird zur grossen rundlichen Sezernierungszelle. Das ätherische Oel entsteht subkutikular in der resinogenen Schicht. Die Sekretbildung beginnt mit einem Emporheben der Kutikula, welches fast stets am Scheitel der Drüse anfängt. Zunächst lässt sich in dem farblos erscheinenden subkutikularen Raum weder optisch noch chemisch ein Körper nachweisen, trotzdem das Anschwellen der Kutikula auf einen quellbaren Körper schliessen lässt. Bald entstehen jedoch ein oder zwei kleine Tropfen, die sich schnell vergrössern und in einander fliessen. Schliesslich erscheint unter weiterer Hebung der Kutikula ein grosser Balsamtropfen von starkem Lichtbrechungsvermögen im subkutikularen Raum, diesen fast ganz anfüllend. Nie wurden auch nur Spuren von ätherischem Oel in der Sezernierungszelle angetroffen.

Das untersuchte Material der Kamala stammte aus Java. Es waren Blüten- und Fruchtstände von Mallotus philippinensis. Die Vermutung Tschirch's, dass die Kamaladrüsen Stiel- und Tragzelle besässen, bestätigte sich. Es ist somit ihre Entwicklung die gleiche wie bei den Labiaten. Sie entwickeln sich am Fruchtknoten so dicht, dass viele von ihnen längliche Gestalt annehmen. Dazwischen erheben sich Drüsen auf sehr langem Stiel und ragen über die anderen empor. Dieser Stiel wird 120 bis 140 mik. lang und ist zweireihig. Auch die für die Kamala so charakteristischen Stern- und Büschelhaare sitzen am Fruchtknoten, des Platzmangels wegen meist nicht der Epidermis auf, sondern sind gleichfalls lang gestielt. Da nun an den Früchten des Materials derartig lang gestielte Drüsen und Haare nicht angetroffen wurden, so liegt die Vermutung nahe, dass dieselben besonders leicht und sehr frühzeitig abfallen, vielleicht schon während der Entwicklung zur Frucht. Die Angabe, dass der Kamala hie und da die als Wars bekannten Drüsen von Flemingia rhodocarpa beigemengt sind, fand keine Bestätigung.

Auch die Winterknospen der Mannaesche, Fraxinus Ornus, besitzen sezernierende Trichome. Dieselben stehen ungemein dicht auf der Aussenseite der Deckblätter. Die Bildung dieser Winterknospendrüsen geschieht dadurch, dass jede Epidermiszelle zu einem Haare auswächst, welches anfangs ein- bis zweizellig ist. Schon die zweite Zelle, oft aber erst eine dritte wölbt sich keulenförmig vor. Diese angeschwollene Zelle teilt sich durch eine senkrechte Scheidewand in zwei Sezernierungszellen. Entweder bleibt nun das Köpfchen zweizellig oder es vergrössert sich durch mehr oder weniger rechtwinklig gegen die erste Wand ansetzende Scheidewände und wird dann 4-, selten 6-, meist 8-zellig. Viele Drüsen stellen auf diese Weise zierliche Rosetten dar. Die einzelnen Sezernierungszellen weichen häufig an der Spitze weit auseinander. Sie sind stets, selbst im Anfang ihrer Entwicklung mit einem roten Farbstoff angefüllt und lassen keine körnigen Bestandteile oder Tropfen erkennen. Das Sekret entsteht aus der resinogenen Schicht, sprengt frühzeitig die Kutikula, fliesst am Stiel herab, an einzelnen Stellen an diesem in Form von Harzklumpen hängen bleibend. Reste der Kutikula sieht man nur selten, sie scheint bald im Sekret zu Grunde zu gehen. Im Alter schrumpfen die Köpfchen zusammen, ihr Farbstoff wird schwarz, endlich fallen sie ab, während ihre Stiele noch stehen bleiben.

Die typischen Solanaceendrüsen von Nicotiana Tabacum und

Hyoscyamus niger sind langgestielte sezernierende Haare. Meist ist es nur der mittlere Teil einer Epidermiszelle, welcher zum Haar auswächst. Sie sind zahlreich an Laub- und Blumenblättern anzutreffen und erreichen ihre grösste Ausbildung an den Blattrippen und am Kelche. Die Sekretbildung fängt sehr häufig nicht am Scheitel der Drüse, sondern an deren Seitenwänden an. Das Sekret besteht aus grösseren Mengen zähen Schleimes und geringen Mengen Harz. Zuerst beschränkt sich die Verschleimung auf die subkutikulare Membranpartie der sezernierenden Zellen, später aber erstreckt sie sich auch auf die Zwischenwände derselben, sodass bei älteren Drüsen einzelne Zellen sich aus dem gemeinsamen Zellverbande herauslösen. Es geht also hier, wie überhaupt vielfach im Pflanzenreiche die Verschleimung in der primären Membran vor sich.

Die Entwicklung der Drüsen von Capsicum annuum ist von Tschirch[1]) eingehend studiert worden. Er hat gezeigt, dass nur in diesen Drüsenflächen aus dem subkutikular entstandenen Sekrete sich das Capsaicin ausscheidet, welches dem spanischen Pfeffer seinen scharfen Geschmack verleiht. Die Drüsenflächen kommen nur an den Scheidewänden der Plazenta vor. Die Bildung des Harzes aus der subkutikularen Membranpartie lässt sich bei Capsicum in den sämtlichen Stadien der Entwicklung verfolgen. Die Epidermiszellen sind an ihrer Aussenseite durch eine geschichtete Membran sehr stark verdickt. Gewöhnlich sind die Epidermiszellen fast quadratisch. An jenen Stellen nun, an denen sie sich strecken und in die Palissadenschicht übergehen, verschwindet allmählich die Schichtung der Membran. Zuerst hört die Schichtung in dem der Kutikula zunächst gelegenem Teile der Membran auf und an ihre Stelle treten anfangs vereinzelt, bald aber zahlreiche kleine Körner. Dann verschwindet auch die Schichtung längs der Epidermiszellen, die Membran zeigt zahlreiche Hohlräume, es tritt ein harziges Sekret auf und zwar in solcher Menge, dass die Kutikula blasig emporgehoben wird.

Die Drüsen von Azalea indica gehören zu den sogenannten Zwischenwanddrüsen. Und gerade diese lassen vor allem klar erkennen, dass die Sekretbildung in einer zur Membran gehörigen Schicht stattfindet. Die resinogene Schicht ist hier nicht nur auf die Aussenwände der sezernierenden Zellen, welche der Kutikula anliegen, beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf die Querwände derselben. Die Hauptmenge des Sekretes wird sogar in den Seitenwänden der Sezernierungszellen gebildet. In den sezernierenden Zellen selbst trifft man aber nie ätherisches Oel oder Harz, nicht einmal Spuren davon an.

---

[1]) Tschirch u. Oesterle: Anatomischer Atlas, S. 14, Tafel IV.

Ihren Reichtum an ätherischem Oel verdanken die Labiaten gleichfalls den Sekretdrüsen. Die Form und Gestalt derselben kann geradezu als Charakteristikum für die Bauart der Labiatendrüsen gelten. Tschirch fasst daher auch derartig gebaute Drüsen unter die Bezeichnung „Labiatentypus“ zusammen.[1]) Auf Basal- und Stielzellen folgen die neben einander stehenden Sezernierungszellen, 4 bis 12 an der Zahl. In der Regel sind es 8. Sie kommen an den Laub- und Blumenblättern vor, am Stengel sind sie selten, und finden sich nur an den Stengelkanten. Da bei sämtlichen offizinellen Labiaten die meisten Oeldrüsen an jüngeren Blättern vorkommen, und zwar vorwiegend auf der Unterseite derselben, und nur in den Drüsen sich das ätherische Oel befindet, so sollten jüngere Blätter bei der Einsammlung bevorzugt werden, eine Forderung, welche Tschirch schon für Mentha piperita in dem anatomischen Atlas stellte. Die Bildung des Sekretes ist bei allen Labiaten die gleiche. Im Anfange, wenn die Kutikula nur etwas von der Cellulosemembran der sezernierenden Zellen abgehoben ist, lässt sich im subkutikularen Raum kein ätherisches Oel oder ein anderer harziger Körper erkennen. Das Abheben der Kutikula wird mithin durch einen quellbaren Körper bedingt, der schleimiger Natur ist. Bei Mentha piperita bildet sich bald subkutikular ein Balsamtropfen, welcher sich mit weiterem Anschwellen der Kutikula immer mehr vergrössert und schliesslich als einziger Tropfen fast den ganzen subkutikularen Raum erfüllt. Während nun der Balsamtropfen bei dem Material, welches aus dem Sommer stammte, stets stark lichtbrechend, klar und farblos war, erschien derselbe bei Oktober-Material von dicker Konsistenz und gelblichgrüner Farbe. Zu noch späterer Zeit wurden im subkutikularen Raum schaumige oder krystallinische dunkelbraune Massen konstatiert. Es oxydiert resp. verharzt also das Sekret im Spätherbst, bis es schliesslich unter Sprengung der Kutikula die Blätter überzieht, während die Drüse selbst zu Grunde geht. Bei getrockneten Blättern macht das Sekret gleichfalls den Eindruck, als ob es verharzt sei, und sind in demselben dann häufig Büschel von feinen Krystallnädelchen vorhanden, welche sich in Chloroform, Alkohol-Aether und Eisessig lösen. Diese Krystalle konnten bei getrocknetem Material anderer nichtriechender Labiaten, z. B. bei Herbarmaterial von Mentha aquatica nicht gefunden werden.

Bei Salvia officinalis ist das Sekret von schaumiger Beschaffenheit und dunkelgrüner Farbe und wird durch Kali blaugrau.

Auch bei Balotta nigra füllt das stark lichtbrechende dunkelgrüne Sekret den subkutikularen Raum gleichmässig an, wird aber von Kali sofort dunkelrot.

---

[1]) Angewandte Pflanzenanatomie.

Von den Oeldrüsen der Kompositen wurden diejenigen von Anthemis nobilis und Achillea Millefolium untersucht. Sie haben den charakteristischen Bau der Kompositendrüsen und bestehen aus 4 oder 5, seltener 3 oder 6 über einander geschichteten zweizelligen Etagen. Die Entwickelung der Drüsen ist sehr einfach. Eine Epidermiszelle wölbt sich vor und teilt sich durch eine zur Epidermis parallel gehende Wand in zwei Zellen. Alsdann wird die der Epidermis eingefügt bleibende Zelle durch eine senkrechte Zellwand geteilt. Die ungeteilt gebliebene Endzelle wölbt sich nun wiederum weiter vor, teilt sich zuerst durch parallele Querwände in zwei Zellen, welche letztere durch später entstehende Längswände wieder in zwei nebeneinanderliegende Zellen sich teilen. Die Sezernierungszellen unterscheiden sich in ihrem Bau nicht von denen des Stieles und werden von der obersten oder den beiden oberen Etagen gebildet. Sie zeichnen sich durch ihren Reichtum an plasmatischen Stoffen aus, nur hie und da sind kleine Tropfen Fett, aber nie ätherisches Oel vorhanden. Gerbstoff ist weder in den Sezernierungszellen noch in denen des Stieles nachweisbar. Das Sekret stellt eine klare, farblose, homogene Substanz dar und konnte in demselben Schleim nachgewiesen werden. Die Membranen der beiden oberen Zelletagen sind dünnwandig und zeigen Cellulosereaktion, während die Zellwände der unteren Etagen durch Chlorzinkjod gelb werden. —

Fasst man die bei den verschiedenen Pflanzenfamilien beobachteten Verhältnisse in ihrer Gesamtheit ins Auge, mit besonderer Berücksichtigung der physiologischen Verhältnisse, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Es ist in keinem einzigen Falle gelungen, ätherisches Oel, resp. Harz in den Stiel- und Sezernierungszellen nachzuweisen, weder optisch noch mit chemischen Reagentien. Die in letzteren sich findenden Tropfen sind entweder Fetttropfen oder Gerbstoffbläschen. Bei den Drüsen von Alnus und Aesculus und bei den Drüsenflächen von Populus, welche bereits von Hanstein untersucht wurden, und bei welchen derselbe Harz in den Sezernierungszellen gefunden haben will, konnte mit Sicherheit konstatiert werden, dass diese Tröpfchen kein Harz sind, abgesehen davon, dass sie auch nur ganz vereinzelt auftreten, ja manchmal sogar in dem umliegenden Blattgewebe sich finden. Dieselben können daher auch nicht die grossen Mengen Harz gebildet haben, welche sich unter der Kutikula befinden. Wenn mithin in sämtlichen untersuchten Fällen ätherisches Oel nie in den sezernierenden Zellen, sondern stets nur im subkutikularen Raum angetroffen wurde, so kann wohl mit Recht behauptet werden, dass dasselbe auch dort entstanden sein muss, wo es sich in der Drüse vorfindet, d. h. dass der Ort der Entstehung desselben unterhalb die Kutikula in eine Schicht zu verlegen ist, welche zur Wand der sezernierenden Zellen gehört.

Betrachtet man nun zunächst die chemische Beschaffenheit des Sekretes (mit Ausnahme von Sambucus, dessen Drüsen nur Schleim sezernieren), so zeigt sich, dass in allen Fällen im Sekret neben Harz auch Schleim nachgewiesen werden konnte. Dieser Schleim erscheint namentlich bei den Labiaten von sehr zarter, oft schaumiger Beschaffenheit. Bei den Kompositen ist das Sekret ein Gemisch von überwiegenden Mengen Schleim und geringeren Mengen Harz. Doch ist der Schleim meist strukturlos. Ebenfalls grösstenteils strukturlos, doch von zäherer Natur war er bei dem untersuchten Material der Solaneen. Ein wirkliches Schleimnetz zeigt bei starker Vergrösserung an geeigneten, dünnen Stellen das Sekret von Aesculus und Populus. Hier wird der Schleim auch nach dem Weglösen des Harzes von Jod schwach gebläut, dadurch seine cellulose- bez. amyloidartige Natur anzeigend. Alnus lässt deutlich einen sehr zähen, derben Schleimbeleg erkennen, dem häufig kleine Stäbchen oder Körnchen aufgelagert sind. Die subkutikulare Schleimschicht hat also bei den einzelnen Drüsen ganz verschiedene Eigenschaften, gerade wie die resinogene Schicht der schizogenen Gänge auch. Jedenfalls kann sie als eine Schicht angesehen werden, welche zur Membran der Sezernierungszellen gehört, nämlich als die „resinogene Schicht“. In sie muss man einzig und allein den Ort der Harzbildung verlegen. Die sezernierenden Zellen produzieren nur die resinogenen Substanzen, die durch die Wand in den Subkutikularraum gelangen und hier in Harz und ätherisches Oel umgewandelt werden.

Von Syringa vulgaris sei erwähnt, dass bei jüngeren Drüsen mehr Schleim erzeugt wird als bei älteren. Ob auch bei anderen Drüsen die Schleimproduktion in der Jugend grösser ist als im Alter, konnte nicht festgestellt werden.

Bei vielen Drüsen (Aesculus, Alnus, Hyoscyamus, Nicotiana) kommt es im Alter vor, dass die Verschleimung und somit auch die Harzbildung als sekundärer Vorgang sich auch auf die primären Trennungsmembranen der einzelnen Sezernierungszellen erstreckt. Dadurch werden namentlich die Gipfelzellen aus ihrem Verbande herausgelöst und schliesslich gehen die isolierten Zellen im Sekret zu Grunde oder sekundär in Harz über. Auch die Kutikula geht häufig im Sekret zu Grunde. Eine Regeneration derselben konnte nicht mit Sicherheit konstatiert werden.

Ueber die Substanzen, aus denen sich die resinogene Schicht bildet, sowie über die chemischen Vorgänge, welche sich bei der Harzentstehung abspielen, sind wir gegenwärtig noch völlig im Unklaren. Meist zeichnen sich die sezernierenden Zellen durch ihren Reichtum an eiweissartigen Körpern, an Gerbstoff und hie und da auch an Fett aus, selten führen sie Stärke. Welche dieser Substanzen mit der Genese des Harzes in innigerer Beziehung steht, kann nicht gesagt werden.

Betreffs des Vorkommens von Gerbstoff seien einige Bemerkungen gestattet. Allerdings sind in den Sezernierungszellen einzelner Drüsen grosse Mengen Gerbstoff angehäuft, so bei Cannabis, Nicotiana, Pelargonium, den meisten Labiaten, jedoch sind anderseits diejenigen von Alnus, Capsicum, Syringa und den meisten Compositen völlig gerbstofffrei. Hierzu kommt noch die Eigentümlichkeit, dass einige Drüsen (Azalea, Corylus, Sambucus) in der Jugend völlig gerbstofffrei sind oder nur Spuren davon führen, während der Gerbstoffgehalt in den sezernierenden Zellen mit dem zunehmenden Alter dieser Drüsen sich steigert. Diese Thatsache lässt sich schwer mit der Anschauung vereinigen, dass gerbstoffartige Körper zur Bildung von Harz nötig sind, da doch alsdann gerade die jüngsten Drüsen sich durch grossen Gehalt an Gerbstoff auszeichnen müssten. Man könnte sich aber auch umgekehrt den Befund so zurechtlegen, dass man weniger Gerbstoff in den sezernierenden Zellen junger Organe deshalb findet, weil derselbe zu der Sekretbildung rasch aufgebraucht wird. Ist die Sekretbildung, wie dies in alten Drüsen der Fall sein dürfte, abgeschlossen, so würde sich der Gerbstoff, der nunmehr keine Verwendung mehr findet, in den sezernierenden und Stiel-Zellen anhäufen. Jedenfalls ist es bemerkenswert, dass, wenigstens in vielen Fällen, Körper der aromatischen Reihe in den Stiel- und Sezernierungszellen vorkommen.

Eine ausführlichere Arbeit über die „Sekretdrüsen“ mit 3 Tafeln versehen, erscheint gegenwärtig im Druck.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Pharmakognostisch-chemische Untersuchung der Catha edulis.

Auszug aus einer im März 1900 der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Strassburg i. Els. vorgelegten Inauguraldissertation

von Albert Beitter.

(Eingegangen den 11. XI. 1900.)

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Schär im Laboratorium des hiesigen pharmazeutischen Instituts ausgeführt, nachdem vereinzelte, in die Litteratur eingestreute Studien und Bemerkungen, welche alle, wohl des mangelnden Materials wegen, unvollständig waren, insbesondere aber die im Jahre 1887 erschienene Studie Flückiger und Gerock's[1]) es hatten wünschenswert erscheinen lassen, durch Sammlung der in der Litteratur zerstreuten Angaben über Gebräuche und Kultur zur genauen Kenntnis der Catha edulis beizutragen, sowie eine pharmakognostische und chemische Untersuchung derselben zu unternehmen. Die Gelegenheit zur Untersuchung der Pflanze war eine um so günstigere, als es gelungen war, grössere Sendungen derselben, sowohl abessynischer, als arabischer Provenienz durch Vermittlung des schweizerischen Ingenieurs und Ministers des Königs Menelik von Abessynien A. Ilg, sowie des Herrn Konsuls V. Escher in Aden-Zürich zu erhalten.

Die Arbeit selbst ist eingeteilt in die Abschnitte über die geschichtlichen Verhältnisse der Pflanze, die Kultur, den Gebrauch und die Wirkung, sowie in einen pharmakognostisch-botanischen und in einen chemischen Teil; es sollen hier im Auszug unter kurzer Erwähnung des ersten Teils hauptsächlich die Ergebnisse der Untersuchungen des zweiten Teils der Arbeit angegeben werden.

Die *Catha edulis* Forskal, das Kat der Araber und Abessynier, dessen schon in alten Reisebeschreibungen Erwähnung gethan wird, finden wir das erste Mal aufgeführt in der „Flora aegyptiaco-arabica“, Havniae 1775, p. 63, beschrieben von dem schwedischen Botaniker Peter Forskal der der Pflanze auch den Namen gab, welcher allerdings in der Folge manchmal Aenderungen erfahren und viele Synonyme aufzuweisen hat, bis die Pflanze wieder allgemein als Catha edulis Forskal in die Floren aufgenommen wurde. Forskal schreibt schon über ihren Gebrauch, dass sie bei den Arabern reichlich genossen werde zur Verscheuchung des Schlafs als anregendes Mittel, das auch vor Pest schütze, und es finden sich in der alten sowohl, als in der neueren Litteratur viele Stellen über den starken Gebrauch, den die Mohammedaner Arabiens und Abessyniens von dieser Pflanze machen und der sich bis ins 14. Jahrhundert zurück nachweisen lässt, und zwar, wie ein Artikel in „de Sacy, Chrestomathie arabe“ II ed. 419 u. 462 zeigt, bevor in Arabien Kaffee getrunken wurde, welches Getränk dort erst aufkam, als das Kat immer seltener zu werden anfing und sehr schwierig zu beschaffen war. Die Provenienz der Pflanze konnte nach Stellen aus verschiedenen alten Werken als abessynisch festgelegt werden, ihr Gebrauch scheint sich erst um das 15. Jahrhundert nach Arabien verbreitet zu haben und kann ihr Gebiet heute festgelegt werden auf das ganze östliche Afrika bis zum Kaplande einschliesslich, ihre Hauptkulturstätten findet sie offenbar in Abessynien, und zwar hauptsächlich im Distrikt von Harrar, sowie in den bergigen Gegenden des Yemen bis herab nach Aden, wobei der Djebel Saber und der Djebel Reïma einen hervorragenden Platz einnehmen; hier wird das Kat auf terrassenförmigem Gelände z. T. in Verbindung mit dem Kaffee angebaut. Nach einer Beschreibung des Reisenden Paul Emile Botta[1]) verdanken dort die Bewohner diesen Katanpflanzungen den grössten Teil ihres Reichtums. Sie beschicken die Felder mit Stecklingen, welche man drei Jahre unter guter Düngung wachsen lässt, die jungen Sträucher dann aller ihrer Blätter beraubt und nur einige Seitensprosse stehen lässt, welche sich im folgenden vierten Jahre zu jungen Trieben ausbilden, die abgeschnitten werden und unter dem Namen *Kat moubarreh* in Bündel geschnürt in den Handel kommen und zwar als geringere Qualität. Am beliebtesten sind die Sprosse des zweiten Jahres, *Kat methani* genannt, während das wild wachsende Kat nur von den „mauvais sujets“ genossen und *Kat beledi* genannt wird. Es finden sich in der Litteratur für die verschiedenen Sorten verschiedene Namen, die Abessynier haben wieder ganz andere Namen und wie es scheint, auch eine andere Einteilung der verschiedenen Sorten, obgleich es sich immer um die Blätter und jungen Triebe derselben Pflanze handelt. Der Preis scheint besonders in der trockenen Jahreszeit ein sehr hoher für die Katbündel zu sein, so dass die Katkauer aus den niederen Ständen einen grossen Teil ihres Verdienstes für diese ihre Lieblingsbeschäftigung opfern. Die in Aden allein jährlich konsumierte Menge hat bis 1859 nicht weniger als 280 Kameelladungen im Durchschnitt betragen. Die englische Regierung nimmt den Handel mit Kat als ihr ausschliessliches Privilegium in Anspruch, und es scheint sich der Konsum in den letzten Jahrzehnten kolossal gesteigert zu haben, schreibt doch Kapitän Hunter i. J. 1877 an Prof. Flückiger, dass im Jahre zuvor 1200 Kamelladungen nach Aden gekommen seien, wofür eine Steuer von 8000 Rupien (15 330 Mark) bezahlt worden sei. Es findet von dort aus auch ein starker Export nach Arabien, Nord-Ost-Afrika und der Somaliküste statt, während das abessynische Kat alles an den Anpflanzungsstätten verbraucht zu werden scheint. Die Katstengel kommen, wie oben gesagt, in Bündeln in den Handel, welche 40—45 cm Länge und ca. 35 cm im Umfang haben, sie sind an der Basis mit einem gelbbraunen, bis zu 2 cm breiten Rindenbast umwickelt, welcher sie zusammenhält. In den mir zur Verfügung stehenden Bündeln befinden sich zwischen 25 und 35 Katzweige, an der Basis meist ziemlich dick und noch Stücke der Hauptzweige, bezw. des Stämmchens tragend. Meist befinden sich die Zweige mit grösseren Blättern an der Aussenseite des Bündels, während aus der Mitte desselben längere, dünnere Zweige mit den so beliebten, zarten Spitzenblättern ragen. Das Gewicht der trockenen Bündel schwankt zwischen 350 und 400 g. Dies scheinen Bündel der ersten Qualität (wahrscheinlich Kat methani) zu sein, da die geringeren Qualitäten in kleineren Bündeln mit weniger Zweigen in den Handel kommen. Das frische Kat, wie es auf Kameelen vom Gebirge herabkommt, ist vorsichtig und vollständig mit Palmen- oder Bananenblättern umhüllt und scheint dann erst an den Hafenplätzen getrocknet zu werden. Der Preis scheint an diesen Plätzen ebenfalls ein sehr hoher zu sein, denn es wird dort das Bündel mit 0,60—0,80 Frcs. bezahlt.

---

[1]) „Contributions to the knowledge of Catha leaves“. Year-Book of Pharmacie 1887 p. 430.

---

[1]) „Notice sur un voyage dans l'Arabie heureuse“ Archives du Muséum d'histoire naturelle II. pag. 63—88, Paris 1841.

Aus den verschiedenen älteren und neueren Reiseberichten, sowie aus Briefen, welche mir von Herrn Guigniony, dem Leiter einer Firma in Harrar zugegangen sind, lassen sich interessante Details über den Gebrauch und die Wirkungen des Kat ersehen. Die Blätter werden sowohl in Arabien, als in Abessynien zumeist gekaut und zwar finden sich für diese interessante Beschäftigung in manchen Städten Arabiens besondere Lokale, wo die Eingeborenen zusammensitzen und unter dem Genuss von Sorbets etc. das Katkauen betreiben. Die Blätter haben einen süsslichen, adstringierenden Geschmack, welcher ganz besonders den Zweigspitzenblättern eigen ist und dem diese jedenfalls ihre Beliebtheit verdanken, denn die Wirkung der älteren, lederigen Blätter ist viel stärker. Eine andere Art des Kat-Genusses besteht darin, dass von den Blättern ein Infus gemacht und dieses getrunken wird, besonders in der älteren Litteratur ist dieses Getränks öfters unter dem Namen Kafta und Cofta Erwähnung gethan. Durch Vermischen des Aufgusses mit Honig und Vergährenlassen dieser Flüssigkeit wird in Abessynien auch eine Art von Bier hergestellt, welches *Tegg* genannt wird und sehr angenehm zu trinken sein soll. Um auf Reisen bequemer mitgenommen werden zu können, werden die Blätter auch pulverisiert und mit Honig vermischt als eine Art von Latwerge verzehrt. Die Wirkung scheint hauptsächlich eine anregende, schlafverscheuchende zu sein und es soll möglich sein, wie auch Dr. Leloup in Paris durch Versuche konstatiert hat[1]), nach dem Kat-Genuss ganze Nächte wachend und arbeitend zu verbringen. Die Eingeborenen scheinen sich der Blätter bei jeder Arbeit, insbesondere auch bei grossen Märschen zu bedienen, wo der verlangsamende Einfluss des Kat auf den Stoffwechsel eine Nahrungsaufnahme dann fast unnötig macht. Der Katgenuss spielt auch bei den religiösen Gebräuchen eine grosse Rolle, so bei gewissen Gebeten, wobei

---

[1]) „Sur le Catha edulis et ses effets thérapeutiques“ Bulletin général de thérapeutique No. 980, 1890.

immer Kat gekaut wird, sowie bei den Zeremonien zur Feier der Geburt, Beschneidung, Heirat, bei den Totenwachen etc. Auch gilt es als ein Akt der Gastfreundschaft, dem Besucher beim Eintreten in ein arabisches Haus einige Katstengel zu überreichen. Um von den vielen Angaben über die Wirkung des Kat eine herauszugreifen, sei es mir erlaubt, hier eine Stelle aus einem von Herrn Guignioony in Harrar erhaltenen Briefe zu zitieren die folgendermassen lautet: „D'une façon générale l'action du Kat est stimulante *(et non narcotique)* et tonique. Bien des indigènes seraient incapables d'accomplir une besogne quelconque avant l'absorption du Kat, qui est aux indigènes ce qui est l'alcohol en Europe avec les mêmes phénomènes d'excitation. Chez les personnes, qui en abusent, le corps se sèche, le visage s'emacie et des troubles nerveux surviennent, comme par exemple le tremblement, mais ces cas là sont rares; parfois une trop grande absorption de Kat amène comme un état d'ivresse et de surexcitation surtout avec les grandes feuilles". Es standen mir ausserdem noch verschiedene Berichte über Kultur, Anwendung und Wirkung des Kat zur Verfügung, doch würde deren Aufführung an dieser Stelle zu weit führen und muss ich für ihre Kenntnis auf die Arbeit selbst verweisen.

Pharmakognostisch-botanischer Teil.

Die einzige Art der Gattung Catha ist die Catha edulis, eingereiht in die Familie der Celastrineen, Unterabteilung Celastroideen, Eucelastreen. Die neueste, unstreitbar beste und genaueste Beschreibung derselben findet sich in dem bis jetzt noch unvollendeten Werke: Die natürlichen Pflanzenfamilien von Engler und Prantl, worin Lösener bei seiner Behandlung der Celastrineenfamilie über Catha edulis Folgendes schreibt: Blüte zwitterig, Kelch lappig, Lappen gewimpert; Blb. 5, aufrecht abstehend, Discus dünnlich mit wenig gekerbtem Rande; Stb. 5, dem Rande des Discus inseriert; Stbf. pfriemlich, Antheren breit, oval, mit 2 Längsrissen nach innen aufspringend; Fruchtknoten ei- bis kegelförmig, dem Discus eingesenkt, unvollständig 3fächerig; Griffel kurz, Narben 3; Samen im Fache 2, aufrecht; Samen an der Basis mit einem flügelartig ausgebildeten, zarten, weissen Arillus ausgerüstet, Flügel bis doppelt so lang, wie der Samen, aus 2 verwachsenen, aufeinandergelegten, dünnen Lappen bestehend; Samenschale bräunlich, feinrunzelig, Nährgewebe fleischig; Keimblatt elliptisch, laubig, tangential liegend; Würzelchen deutlich nach unten. — Unbewehrter und unbehaarter Strauch mit an den fruchtbaren Trieben gegen-, an den unfruchtbaren wechselständigen, lanzettlichen, lederigen, kerbig gesägten Blättern. Nebenblätter fadenförmig. Blütenstände einzeln in den Blattachseln, cymös, bis 5 mal dichasisch verzweigt, mässig gestielt, Achsen gespreizt; Blüten ziemlich klein."

Obgleich die pharmakognostisch-botanischen Verhältnisse der Pflanze schon den Gegenstand verschiedener Studien bildeten, hielt ich es doch für angebracht bei dem mir zur Verfügung stehenden, verhältnismässig reichlichen und insbesondere verschiedener Provenienz entstammenden Material, dieselben einer genauen Nachprüfung bezw. Ergänzung zu unterwerfen. Die Hauptmenge des mir zur Verfügung stehenden Kats stammt aus Aden und Harrar und besteht aus den schon beschriebenen Bündeln, zu denen die beblätterten Sprosse zusammengebunden sind. Die Blätter stehen an den älteren, unfruchtbaren Zweigen opponiert, während sie an den jüngeren, fruchtbaren wechselständig sind. Sie sind zäh, lederig, unbehaart, auf der Oberseite dunkler grün, als auf der Unterseite, die frischen Zweige, welche mir von dem Strauch im hiesigen botanischen Garten zur Verfügung standen, haben rot-violette Stengel, die Blätter eine mit derselben Farbe durchscheinende Nervation. Sie sind länglich eiförmig bis lanzettlich, in der Nähe der Blütenregion jedoch meist stumpf-eiförmig. Die grössten haben eine Länge von 10 cm auf eine Breite von 5½ cm, meist sind sie jedoch kleiner. Sie zeigen an den Rändern 35—50 stumpfe Zähne, welche in einem schwarzen, drüsigen Organ endigen. Die Länge des Blattstiels, in den die Blattspreite übergeht, beträgt 0,5—1 cm. Der Mittelnerv tritt an der Unterseite stark hervor und entsendet dem Blattrande zu zahlreiche Seitennerven, die diesen jedoch nicht berühren, sondern in zahlreichen Verästelungen längs desselben in den darüber liegenden Nerven übergehen. Sie treten aus dem Mittelnerv nicht direkt in die Blattspreite aus, sondern laufen mit ihm noch eine kurze Strecke beinahe parallel und verbunden. An der Basis des Blattstiels befinden sich die in der Litteratur viel erwähnten und bestrittenen stipulae, es sind dies, wie auch John Lubbock¹) erwähnt, 2 kleine, pfriemliche, am Rande mit Borsten versehene Gebilde, welche bald nach Entfaltung der Blätter abfallen, während sich in der Blattachsel der älteren Blätter haarartige, beständige, den paleis der Farne vergleichbare Gebilde vorfinden.

Der Blütenstand und die Frucht der Catha edulis sind im Archiv der Pharmacie 1870 bezw. 1873 von Dr. Christ in Basel eingehend beschrieben worden und habe ich seine Veröffentlichungen an den Blüten, die mir aus dem hiesigen botanischen Garten und den Früchten, die mir von la Mortola bei Mentone aus dem botanischen Garten des Herrn Thomas Hanbury und von Harrar zur Verfügung standen in den Hauptsachen bestätigt gefunden, und will nur auf die Beschreibung der exotischen Frucht näher eingehen, welche sich doch etwas von der im botanischen Garten zu Basel gewachsenen und von Dr. Christ beschriebenen unterscheidet. Sie hat eine durchschnitt-

---

¹) Journal of the Linnean Soc. 1896.

liche Länge von 8—10 mm, bei einem Durchmesser von 2—3 mm und zeigt an der Basis den kurzen 1—2 mm langen Fruchtstiel und darüber den Diskus, auf dem die Blütenorgane inseriert waren und an dem auch noch die Kelchzähne sichtbar sind. Sie ist eine 3—4 seitige, nach unten etwas zugespitzte, konische Kapsel, oben dicker und abgestutzt. Sie springt bei der Reife mit 3—4 Carpellen auf, welche jedoch bis etwas unter die Mitte verwachsen bleiben, während der obere Teil soweit auseinanderklafft, dass die kleinen Samen nach oben austreten können. Die Aussenseite der reifen Frucht ist hellbraun, trocken, rauh und höckerig, unbehaart; die einzelnen Klappen sind durch eine von unten bis zur Mitte verdickte Längsscheidewand in 2 Fächer geteilt, so dass die Frucht eigentlich 6—8 fächerig wird. Die Scheidewand wird nach oben sehr dünn und giebt so 2 Samen Platz, welche jedoch nur selten beide zur Ausbildung kommen, meist sind deren in der ganzen Frucht überhaupt nur 2—3 ausgebildet. Sie sind klein, braun und mit einer höckerigen, ölführenden Samenhaut bedeckt, im Gegensatz zu der Beschreibung Christ's, welcher dieselben glatt nennt. Sie sind seitlich zusammengedrückt und haben auf der einen Seite eine kielartige Ausbuchtung, in welcher die Raphe verläuft. Die untere Spitze des Samens ist versehen mit einem trockenen, feinen, häutchenartigen und flügelförmigen Arillus, der manchmal auch etwas an beiden Seiten des Samens hinaufwächst, er nimmt einen grösseren Umfang ein, als der Samen selbst und ist oft doppelt so lang, als derselbe.

Bezugnehmend auf eine pharmakognostische Studie von E. Collin[1]) über die Catha edulis unterwarf ich die Blätter, Zweige und Früchte auch einer mikroskopischen Untersuchung, deren Ergebnisse in kurzem Auszug folgende sind:

1. Catha-Blatt: Die Epidermis der Blattoberseite besteht aus ineinandergreifenden Zellen, über die sich die feine cuticula zieht und auf die nach Innen das chlorophyllführende Mesophyll mit 2 Reihen länglicher, vertikaler Pallisadenzellen und einem grosslückigen Krystallzellen führenden Gewebe folgt. Die Untersuchung zeigte, dass die Krystalle aus Calciumoxalat bestehen. Die Epidermis der Blattunterseite zeigte ziemlich abnorme Verhältnisse, wir finden in derselben neben zahlreichen Spaltöffnungen eine Menge Krystallzellen, welche fast immer zu zweien nebeneinander gruppiert sind und insbesondere durch diese Stellung ein Charakteristikum für die mikroskopische Erkennung des Catha-Blattes bilden.

Der unterseits stark, an der Oberseite nur sehr schwach hervortretende Mittelnerv zeigt unter der cuticula die stark verdickten

---

[1]) Journal de Pharmacie et de Chimie II, 1893 p. 337.

Epidermalzellen, auf diese folgt an der Blattunterseite nach Innen eine Collenchymschicht und darauf ein stark Krystallzellen führendes Parenchymgewebe. Der zentrale Fibrovasalstrang nach unten gekrümmt und gegen die Blattoberseite offen, ist fast vollständig umgeben von Gruppen stark verdickter, kleinlumiger Bastfaserzellen, darauf folgt der etwas zusammengedrückte Siebteil und die in radialen Reihen angeordneten Gefässe, zwischen denen 1—2 reihige Markstrahlen verlaufen. Der Holzteil umschliesst ein krystallführendes Parenchympolster. Die von Collin beschriebenen „faisceaux secondaires“, welche das Hauptbündel im Mittelnerv begleiten sollen, stellen sich nach genauer mikroskopischer Untersuchung der in den verschiedensten Höhen des Mittelnervs geführten Querschnitte heraus als die in die Blattspreite austretenden und vom Hauptbündel sich abzweigenden Bündel der Seitennerven, welche, wie oben schon angedeutet, sich erst nach und nach vom Hauptnerv abzweigen, so dass ihr Querschnitt noch eine Strecke weit in den des Hauptnervs fällt.

2. Catha-Stengel: Ein Querschnitt durch denselben zeigt einen Holzteil mit in radialen Reihen angeordneten Gefässen, zwischen denen sich 1—2 reihige Markstrahlen hindurchziehen. Die Innenrinde zeigt neben den Siebröhren parenchymatisches Gewebe, der innere Teil der Aussenrinde besteht aus einem Ring von unter sich zusammenhängenden Bastfasernestern. Die Aussenrinde selbst besteht aus parenchymatischen, bei älteren Stengeln mit viel Calciumoxalat, bei jüngeren mit Stärke angefüllten Zellen, über welche sich eine Epidermis mit cuticala von gewöhnlicher Struktur wölbt. Auf dieser ist an manchen Stellen ein Belag zu sehen, welcher aus Stäbchen gebildet zu sein scheint und einer dünnen, aus länglichen, schmalen Zellen bestehenden Zellreihe sehr ähnlich sieht. Die Untersuchung zeigte, dass dieser Belag aus einer Wachsart besteht.

3. Catha-Frucht. Diese weist keinerlei anatomische Merkwürdigkeiten auf, ein Querschnitt durch die Fruchtwand zeigt unter der Epidermis einige Reihen von Parenchymzellen, auf welche nach Innen Reihen von Steinzellen folgen.

4. Catha-Samen: In dem schon oben besprochenen Kiel verläuft ein Gefässbündel, die Testa wird von einer Schicht becherförmiger Steinzellen gebildet, unter welcher eine Reihe von Zellen mit braunem Inhalt verläuft; das Nährgewebe ist fleischig, in seiner Mitte liegt der Embryo mit seinen beiden Keimblättern. Auf der Testa erheben sich grosse, unregelmässige Höcker, welche z. T., wie auch das Nährgewebe, mit fettem Oel angefüllt sind, welches den Samen einen angenehmen, mandelartigen Geschmack verleiht.

Bezüglich der Abbildungen, welche die oben beschriebenen anatomischen Verhältnisse genau zeigen, muss auf die Arbeit selbst verwiesen werden.

Chemischer Teil.

Trotz der verschiedenen Studien und Notizen, welche im Laufe der Jahre über das Kat aufgetaucht sind, ist es doch bisher nicht gelungen, dasselbe einer genauen Pflanzenanalyse zu unterwerfen, da eben die geringe Menge des jeweils zur Verfügung stehenden Materials hauptsächlich zur Auffindung des wirksamen Stoffes, den man in einem Alkaloid oder Glykosid vermutete, verwendet wurde. Nachdem schon früher durch Professor Attfield[1]) und Professor Flückiger[2]) u. A. die Abwesenheit von Coffein in den Blättern nachgewiesen worden und noch von verschiedenen Seiten ein Gehalt an Alkaloid überhaupt bestritten worden war, gelang es im Jahre 1887 Flückiger und Gerock (S. Anm. 1), sowie einige Jahre später Prof. Mosso in Genua[3]), geringe Spuren eines allerdings noch sehr verunreinigten Alkaloids aufzufinden, dem erstere Autoren den Namen „Katin“ gaben. Die Mengen desselben waren jedoch den verhältnissmässig geringen Quantitäten von bearbeiteten Blättern entsprechend so gering, dass an eine eingehendere Untersuchung nicht gedacht werden konnte.

Die ersten Versuche, die ich mit den grob gepulverten, lufttrockenen Blättern anstellte, machte ich nach den Vorschriften für Pflanzenanalyse von Dragendorff, indem ich 800 gr derselben längere Zeit zuerst mit Petroläther, dann mit Aether, Alkohol und Wasser auszog. Das Ergebnis war jedoch kein sehr erfreuliches, es wurden meist Pflanzenextrakte gewonnen, welche aus harzigen, schleimigen, chlorophyllhaltigen Extraktivstoffen bestanden, die einer weiteren Behandlung so grossen Widerstand entgegensetzten, dass von diesem Verfahren Abstand genommen wurde, insbesondere da sich bei den folgenden Untersuchungen der einzuschlagende Gang zur Darstellung der wichtigen Bestandteile nach und nach von selbst herausstellte.

Indem ich nun zu der wichtigsten Untersuchung: der Auffindung und Reindarstellung des Alkaloids schritt, bediente ich mich zuerst der von Flückiger und Gerock zu diesem Zwecke angewandten Methode: Ausziehen der Droge mit oxalsäurehaltigem Wasser, Eindampfen des Auszugs und Versetzen mit $Ca(OH)_2$ zur teilweisen Sättigung der überschüssigen Oxalsäure, Uebersättigen des etwas eingedampften Filtrats mit NaOH und Ausschütteln desselben mit Petroläther, Behandlung des Petrolätherrückstands mit HCl-haltigem Wasser, Uebersättigen der Flüssigkeit mit NaOH und Ausschütteln derselben mit Aether, nach dessen vorsichtigem Verdunsten eine ganz geringe Menge der dicken, gelbbraunen, harzigen Materie von eigentümlichem Geruche hinterblieb, in welcher Flückiger und Gerock als die ersten das Alkaloid vermuteten.

---

[1]) Pharm. Journal and Transactions, Vol. VI, 1865 p. 400.

[2]) Archiv der Pharmacie 1870 p. 67—71.

[3]) „Azione fisiologica del principo attivo del Celastrus edulis. Rivista clinica 1891.

Dieses Verfahren schien mir schon von Anfang an nach den mit der Dragendorff'schen Vorschrift gemachten Erfahrungen nicht günstig und hat sich auch wirklich als sehr mangelhaft erwiesen wegen des starken Farbstoff- und Schleimgehalts der Auszüge, welche sich schwer filtrieren lassen und dem Ausschütteln mit Aether oder Petroläther grossen Widerstand entgegensetzen; auch scheint mir der Zusatz von $Ca(OH)^2$, wenn auch nicht bis zur Sättigung der Oxalsäure zugegeben, doch nicht ohne zersetzenden Einfluss auf das Alkaloid zu bleiben, so dass es also galt, eine neue, sowohl bezgl. der Ausarbeitung, als auch des Resultats günstigere Methode der Alkaloiddarstellung zu finden. Im Gegensatz zu der obigen Methode, welche darauf ausging, das Alkaloid als Salz in wässerigen Auszug zu bringen, habe ich nach vielen Versuchen herausgefunden, dass es günstiger ist, dasselbe in freiem Zustand in alkoholische oder ätherische Lösung zu bringen und aus dieser erst als Salz aufzunehmen. Ich durchfeuchtete zu diesem Zweck die grobgepulverten Blätter zuerst mit Wasser, dann mit NH^3, um das Alkaloid, falls es sich gebunden in den Blättern befindet, in Freiheit zu setzen, liess die Flüssigkeit ziemlich verdunsten und brachte das trockene Pulver hierauf in einen Flückiger-Extraktionsapparat (einer Modifikation des Soxhlet-Apparates), wo ich es dann mit den verschiedensten Flüssigkeiten extrahierte. Zu diesem Zwecke wurden angewandt: Aether, Petroläther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Chloroform und Petroläther gemischt. Die Auszüge wurden durch Destillation von ihrem Lösungsmittel befreit, der restierende harzartige Brei in der Wärme mit säurehaltigem Wasser ausgezogen, dieses mit NH^3 übersättigt und mit Petroläther ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten das Alkaloid zurückblieb. Am Besten hat sich bei diesen Versuchen das Chloroform bewährt, welches auch zur weiteren Extraktion der Droge benutzt wurde.

Diese Proben zeigten mir, dass die Reindarstellung des Alkaloids mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, denn es ist sehr schwer, die Färbungen und Unreinigkeiten aus der Flüssigkeit wegzuschaffen und da das Alkaloid nur in sehr minimalen Mengen in der Pflanze vorhanden ist, so waren, bei dem mit den Reinigungen verbundenen Verluste, oft nur ganz minime Mengen von Alkaloid zu erhalten, welches dann immer noch nicht ganz rein war; insbesondere störend wirken hierbei die überall auftreteneen Spuren von ätherischem Oele, welches nach und nach verharzte und das Alkaloid durch alle Lösungsmittel hindurch begleitete.

Um die zur Untersuchung nötige Menge des Alkaloids zu erhalten, verfuhr ich nach verschiedenen Proben folgendermassen:

400 g der grob pulverisierten Blätter brachte ich in eine Porzellanschale, wo ich sie mit Wasser zuerst vollständig durchfeuchtete und sie hierauf unter Zusatz von wenig Ammoniakflüssigkeit so zerrieb, dass das NH^3 überall gleichmässig die Droge durchsetzte. Ich liess in der bedeckten Schale unter bisweiligem Durchrühren so lange stehen, bis das Wasser ziemlich verdunstet war und brachte die Droge hierauf in einen grossen Flückiger-Extraktionsapparat, in den ich vorher eine Hülse von Filtrierpapier eingelegt hatte. Diese hat den Vorteil eines reinlicheren Arbeitens und erleichtert auch das Herausnehmen der Substanz aus der Röhre des Apparats. Später modifizierte ich die bis jetzt beschriebene Methode dahin, dass ich zum Befeuchten der Droge mit NH^3-gesättigtes Chloroform nahm und sie nach längerer, inniger Berührung mit demselben in den Apparat brachte. Dieser wurde oben gut verschlossen und mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht, während unten die auf dem Dampfbade stehende, mit NH^3-haltigem Chloroform zu $^2/_8$ angefüllte Kochflasche angebracht war. Es wurde so lange extrahiert, als die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt war, dann wurde die Droge aus der Hülse herausgenommen, in einer Schale gut durcheinander gerührt und zur abermaligen Extraktion in die Hülse zurückgebracht. Nach 2maliger Extraktion waren die Blätter meist vollständig erschöpft und es war anzunehmen, dass auch alles Alkaloid ausgezogen war. Die vereinigten, stark grün gefärbten Flüssigkeiten wurden nun ohne zu starkes Erhitzen der Destillation unterworten, wodurch bis auf einen Rest alles Chloroform entfernt wurde, die dicke restierende Flüssigkeit in eine Schale gebracht und auf dem Wasserbade mit HCl-haltigem Wasser so lange behandelt, bis aller Chloroform-Geruch verschwunden war; die Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit von dem grünen, kautschukartigen Rückstand getrennt werden, sie war etwas gelb gefärbt und stellte den Versuchen, sie mit NH^3-haltigem Chloroform auszuschütteln, Schwierigkeiten entgegen, da dieses sich nur sehr schwer abtrennen liess. Ich behandelte deshalb die salzsaure Flüssigkeit mit chemisch reiner, von E. Merck in Darmstadt bezogener Tierkohle, welche dieselbe auch vollständig klar und farblos machte, allerdings erschienen bei den späteren Ausschüttelungen trotzdem wieder störende Färbungen. Die Kohle wurde mit heissem Wasser nachgewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte. Damit glaubte ich auch das Alkaloid vollständig aus der Kohle ausgewaschen, wurde jedoch später durch eine Notiz in der Litteratur darauf aufmerksam gemacht, dass durch den Kontakt mit Kohle eine Trennung gewisser Alkaloidsalze in reines Alkaloid und die betr. Säure beobachtet wurde. Dieses war offenbar auch bei meinem Alkaloid teilweise der Fall, denn als ich alle meine gesammelten Kohlenreste mit Chloroform

auszog, konnte ich daraus eine nicht unbeträchtliche Quantität des Alkaloids wiedergewinnen.

Die saure Flüssigkeit schüttelte ich 1 mal mit NH^3-haltigem Chloroform aus, dessen Gehalt an NH^3 meist schon genügte, der Flüssigkeit alkalische Reaktion zu erteilen, worauf noch 2 mal mit reinem Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nach vorsichtigem Abdestillieren des vereinigten Chloroforms hinterblieb eine gelbe, klare, harzartige, aromatisch riechende Masse: das noch etwas verunreinigte Alkaloid. Von dieser Substanz lieferten die Harrar-Blätter im Durchschnitt 0,034 %, die Aden-Blätter 0,076 %, doch zeigten die späteren Untersuchungen, dass darin höchstens 60 % an reinem Alkaloid enthalten waren, und dass die Verunreinigungen, welche der Substanz das harzartige, gelbe Aussehen, sowie den eigentümlichen Geruch geben, in der Hauptsache aus verharztem ätherischem Oele bestehen, welches nur sehr schwer von dem Alkaloid getrennt werden kann. Durch öfteres Auflösen in verdünnter HBr und Ausschütteln der mit Tierkohle gereinigten Lösung mit Chloroform (NH^3-haltig) ist es mir jetzt gelungen, das vollständig reine Alkaloid in allerdings verschwindend kleiner Menge (ca. 0,08 g) zu gewinnen; dasselbe scheidet sich aus Chloroform firnissartig ab und krystallisiert im Vacuum in sternförmigen Aggregaten, die aus parallel der Längsachse auslöschenden, spiessigen Nadeln bestehen. Es ist von stark bitterem, unangenehmem Geschmack, jedoch ohne Geruch.

Eine Untersuchung der pulverisierten Zweige ergab auch einen geringen Gehalt an Alkaloid, das seinen Sitz bei näherer Untersuchung aber nur in der Rinde der Zweige hat.

Die Reindarstellung der Salze des Alkaloids war sehr schwierig, da die harzige, braune das Alkaloid begleichende Substanz sich in fast allen Lösungsmitteln z. T. löste. Die Salze werden dargestellt durch Auflösen des Alkaloids in der betr. stark verdünnten Säure, Behandeln der wässrigen Lösung mit Kohle, Ausschütteln des durch NH^3 wieder in Freiheit gesetzten Alkaloids mit Chloroform, Aufnehmen des Rückstands mit säurehaltigem Wasser, nach dessen Abdampfen im Vacuum sich dann die Salze krystallinisch abschieden. Es wurden auf diese Weise dargestellt das Katinacelat, von ziemlich unbeständiger, hykroskopischer Beschaffenheit, das Katinsulfat, ziemlich beständig, jedoch wegen der beim Eindampfen entstehenden Konzentration der überschüssigen H^2SO^4 schwer herzustellen, das Katinhydrochlorat, sehr schön krystallinisch und verhältnismässig leicht darzustellen, auch von ausgezeichneter Haltbarkeit, das Katinhydrobromat, ebenfalls schön krystallinisch und sehr haltbar, sowie das Katinsalicylat. Die Salze sind sämtlich ohne Geruch und von intensiv bitterem Geschmack, meist jedoch etwas hykroskopisch, sie konnten natürlich der vorhandenen geringen Menge von Alkaloid wegen nur in ganz kleinen Quantitäten hergestellt werden. Die früher aufgestellten Vermutungen, dass das

Alkaloid flüssig und flüchtig sei, konnten durch das Ergebnis der Untersuchungen ebenfalls vollständig von der Hand gewiesen werden.

Soweit dies mit den geringen Mengen möglich war, untersuchte ich das Alkaloid in Bezug auf sein Verhalten zu Fällungsreagentien, zu Färbungsreagentien, zu verschiedenen als Indikatoren benützten Farbstoffen, sowie zu Lösungsmitteln und habe ich die Ergebnisse in ausführlichen Tabellen aufgeführt, aus denen einiges hier angeführt sein möge.

Von den Fällungsreaktionen traten mit wenigen Ausnahmen (Bromwasser, $K^2Cr^2O^7$) alle ein, Platinchlorid, Goldchlorid, Gerbsäure, Mayers Reagenz etc. ergaben alle starke Niederschläge, z. T. schon in der 1:100 starken, wässrigen Lösung des Katinhydrochlorats, immer aber in der 1:25 starken Lösung. Einigermassen charakteristisch, weil in selteneren Fällen bei Alkaloiden eintretend, ist die mit Palladiumchlorür entstehende braune Fällung. In manchen Fällen, so bei Platinchlorid, verhinderte die etwas saure Reaktion des Hydrochlorats das Eintreten der Reaktion teilweise.

Die Färbungsreaktionen mit konz. H^2SO^4 und verschiedenen Zusätzen, wie Bismutsubnitrat, $K^2Cr^2O^7$, Chromsäure, Permanganat, Wolframsäure, Ammoniummolybdat, HNO^3, Eisenoxydsalz etc. traten nur zum Teil und zwar meist nur mit der 1:25 starken Lösung auf, eine absolut charakteristische Reaktion war auch dadurch nicht zu finden; als einigermassen charakteristisch kann die schnell verschwindende, intensiv zitrongelbe Zone genannt werden, welche beim Vermischen von Hydrochlorat-Lösung mit selenige Säure enthaltender H^2SO^4 entstand, sowie eine ebenfalls schnell verschwindende Violettfärbung, welche durch dieselbe in einer chromsäurehaltigen H^2SO^4 hervorgerufen wurde.

Bezüglich des Verhaltens des reinen Alkaloids zu den als Indikatoren dienenden Farbstoffen, ist besonders das die Basizität beweisende Verhalten zu Cochenille-Tinktur, Lakmustinktur, Haematoxylin und Phenolphthaleïnpapier, auch zu Jodeosin, Pipitzahoinsäure und Cyaninlösung zu nennen, welches verglichen mit der von Herrn Prof. Dr. Schär veröffentlichten Arbeit: Neuere Beobachtungen über Alkalinität von Pflanzenbasen[1]) den Beweis liefert, dass das Katin zu den stärkeren Basen gerechnet werden muss, da es z. B. in seinem Verhalten zu Pipitzahoïnsäure und Haematoxylin den stark basischen Strychnos- und Solaneenbasen an die Seite gestellt werden kann.

Was die Löslichkeit des Katins anbetrifft, so habe ich gefunden, dass dasselbe in reinem Zustande in Wasser fast unlöslich ist, sich dagegen besonders beim Erwärmen leicht löst in Chloroform, Aether, Petroläther, weniger leicht, aber immer noch reichlich in Alkohol. Von 60% prozentiger Chloralhydratlösung wird es ebenfalls leicht, aber ohne Färbung aufgenommen. Die Salze des Alkaloids sind in $H^{2}O$ leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol, sehr schwer in Aether und Petroläther, werden dagegen von 60%iger Chloralhydratlösung und bemerkenswerter Weise zum Teil auch von Chloroform schon in der Kälte, leichter aber beim Erwärmen gelöst.

---

[1]) Zeitschrift des allgem. österreich. „Apotheker-Vereins“, No. 2 u. 3 1896.

Eine genaue Elementaranalyse des Katins auszuführen, war mir der minimalen Ausbeute wegen nicht möglich und es sind deshalb die hier angegebenen Zahlen nur als vorläufige zu betrachten. Den qualitativen Nachweis von N im Alkaloid lieferte ich mit der Lassaigne'schen Probe, die quantitative N-Bestimmung nach der Dumas'schen Methode, die C- und H-Bestimmung nach der Liebig'schen Methode.

Die dabei erhaltenen Resultate lauten:

C = 64,22 %
H = 9,49 „
N = 18,11 „
O = 8,18 „

beiläufig der Formel $C^{10}H^{18}N^{2}O$ entsprechend, doch können diese Zahlen nicht als abschliessende betrachtet werden, besonders da auch eine Bestimmung der Molekulargrösse aus dem Platinchlorid-Doppelsatz kein Resultat ergab; es ist zu vermuten, dass es sich hier um eines der neuerdings gefundenen Doppelsalze von Alkaloid und Platinchlorid handelt, welche durch ihre unter gewissen Umständen verschiedene Zusammensetzung eine richtige Molekulargewichts-Bestimmung ausschliessen; dasselbe zeigt ebenso, wie das zu diesem Zwecke hergestellte Golddoppelsalz, einen viel zu hohen Metallgehalt.

Ueber die physiologische Wirksamkeit des Katins, welche Herr Prof. Dr. Schmiedeberg, Direktor des pharmakologischen Instituts der hiesigen Universität, untersuchen zu lassen die Güte hatte, kann berichtet werden, dass sich bei Fröschen nach der Injektion von 0,01—0,02 gr stets mehr oder weniger starke Lähmungserscheinungen zeigten, deren genaues Studium jedoch auch wieder die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Katinhydrochlorats verbot.

Untersuchung des extrahierten Chloroform-Rückstands.

Beim Extrahieren der Catha-Blätter mit Chloroform blieb, wie oben schon angedeutet, nachdem das Chloroform abdestilliert war, ein grüner Rückstand, welcher durch seine Knetbarkeit und Dehnbarkeit sowie durch den Umstand, dass er sich von den feuchten Gefässwänden, ohne zu adhärieren lösen liess, schon von Anfang an den Gedanken aufkommen liess, dass er neben Chlorophyll, Fett und Harz einen kautschukartigen Körper enthalten müsse, besonders da er nach der Extraktion des Alkaloids durch säurehaltiges Wasser beim Erkalten hart wurde, ohne jedoch den intensiven Geruch das ätherischen Cathaöles zu verlieren. Es sei bemerkt, dass von dieser Masse die aus Aden bezogenen, von der 1897er und 1899er Ernte stammenden Blätter, 8—10% enthielten, während die von der 1898er Ernte stammenden Harrar-Blätter eine weit geringere Menge einer von der ersteren differenten, klebrigen und fast nur aus chlorophyllhaltigen, harzigen Extraktivstoffen bestehenden Masse lieferten. Zur Isolation des kautschukartigen Körpers wurde die Masse in Chloroform gelöst und die Lösung in Alkohol eingegossen, wobei sich ein fadenförmiger, graugrüner Körper abschied, der nun so lange durch Eingiessen seiner Chloroform-Lösung in Alkohol gereinigt wurde, bis er an diesen keine löslichen Substanzen mehr abgab. Es resultierte eine graue, in der Wärme knet- und dehnbare, in der Kälte erhärtende Substanz, dem Kautschuk ganz ähnlich, dessen beim Verbrennen sich zeigender Geruch beim Verbrennen der Substanz deutlich wahrzunehmen war. Sie schmilzt bei 120° und erweicht bei 50°, verhält sich auch gegen Lösungsmittel wie Benzin, Chloroform, Aether, CS^2, 60%ige Chloralhydratlösung dem Kautschuk ganz analog. Eine Vulkanisationsprobe gelang ebenfalls sehr gut, auch die Produkte der trockenen Destillation waren die des Kautschuk und die Verbrennungen ergaben: $C = 78{,}91\%$, $H = 11{,}13\%$, $O = 9{,}96\%$ (ungefähr der Formel $C^{10}H^{17}O$ entsprechend). Der relativ hohe O-Gehalt lässt es möglich erscheinen, dass hier eine den Uebergang von Kautschuk zu Guttapercha bildende Substanz vorliegt. Die Ausbeute an reiner, grauer Kautschuk-Substanz betrug 3—4% der trockenen Aden-Blätter, während sich aus den Harrar-Blättern nur minimale Spuren derselben und diese nur sehr unrein extrahieren liessen. Es ist dies sehr bemerkenswert, da es mir auch nirgends gelungen ist, an den Catha-Sträuchern der botanischen Gärten beim Abschneiden von Zweigen und Blättern ein Austreten von Milchsaft, oder in denselben Milchröhren oder -Gefässe nachzuweisen, so dass Kultur und Bodenbeschaffenheit gerade wie bei der Ausbildung des Alkaloids, so auch hier grossen Einfluss auf die Pflanze zu haben scheinen.

Darstellung und Untersuchung des Gerbstoffs.

Der adstringierende Geschmack der Blätter liess von vorneherein das Vorhandensein grösserer Mengen von Gerbsäure vermuten und ging ich darauf aus, diese möglichst rein darzustellen und wenigstens ihre Zugehörigkeit zu den beiden grossen Klassen: den eisengrünenden und den eisenbläuenden Gerbsäuren festzustellen. Zum Zwecke der Darstellung wurden schon mit Chloroform ausgezogene Blätter mit Wasser extrahiert, der Auszug mit Bleiessig versetzt, das entstandene Bleitannat mit H^2S zerlegt und durch Abdampfen im Vakuum die Gerbsäure als gelber Rückstand gewonnen. Die zu einer Tabelle zusammengestellten Reaktionen sind die gewöhnlichen Gerbsäurereaktionen, sie beweisen, dass die Cathagerbsäure in die Rubrik der eisengrünenden Gerbsäuren zu rechnen ist und besonders mit der Theegerbsäure grosse Aehnlichkeit besitzt.

Darstellung und Untersuchung des zuckerartigen Bestandteils.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Catha-Blätter auf Coffein stiess Prof. Schorlemmer[1]) auf eine kleine Menge einer Zuckerart, deren genaue Untersuchung ihm jedoch unmöglich war, und die er für Mannit hielt. Der süssliche Geschmack insbesondere der jungen Blätter und Zweigspitzen liess auch auf einen Gehalt an irgend einer Zuckerart schliessen, zu deren Darstellung denn auch geschritten wurde. Es wurden zu diesem Zwecke mit Chloroform schon ausgezogene, junge Blätter mit Wasser extrahiert, aus dem Auszug mit Bleiessig die Gerbsäure und durch H^2S das überschüssige Blei abgeschieden. Es resultierte nach dem Eindampfen der Flüssigkeit eine extraktartige, braune, von Krystallen durchsetzte Masse, aus der nur mit grosser Schwierigkeit durch Auswaschen mit Alkohol und Wasser ein weisser, krystallinischer Körper, gebildet aus schönen, nadelförmigen Krystallen mit süsslichem Geschmack abgeschieden werden konnte. Die Ausbeute betrug ca. 1%. Soweit mit der geringen Menge Reaktionen angestellt werden konnten, ist ihre Identität mit Mannit unzweifelhaft. Die Krystalle sind löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Sehr gut gelang die Bildung von Nitromannit, welcher sich abschied, als ich die Substanz in rauchender HNO^3 auflöste und konz. H^2SO^4 zugab, ferner war auch durch Einfluss von schmelzendem KOH eine Spaltung der Substanz in Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure wahrzunehmen, welche Reaktionen zusammen mit der Krystallform das Bestehen der Substanz aus Mannit bestätigten.

Aetherisches Oel.

Das Vorhandensein von ätherischem Oel in den Catha-Blättern konnte schon durch den, alle Manipulationen begleitenden, nicht unangenehmen, manchmal an Theeöl erinnernden und doch für sich wieder charakteristischen Geruch, der sehr schwer von den Händen und Gefässen wieder zu entfernen war, festgestellt werden. Es zeigte sich jedoch bald bei der zum Zweck der Darstellung des ätherischen Oeles unternommenen Destillation geschnittener Blätter mit gespanntem Wasserdampf, dass es sich nur um ganz minimale Spuren handelte, denn der Rückstand, der nach dem Verdunsten des Petroläthers, mit welchem das wässrige Destillat ausgeschüttelt wurde, blieb, war ein sehr geringer, er bestand nur aus einigen Tropfen, so dass an eine genaue Untersuchung desselben nicht gedacht werden konnte. Das ätherische Cathaöl ist gelb, wurde durch Oxydation braun, schied kleine Krystalle ab und hatte einen insensiven Geruch. Seinem Verhalten zu 60%iger Chloralhydratlösung nach, von welcher es 1 Volumteil zur Lösung brauchte, kann es nach den von Mauch1) aufgestellten Tabellen in die Nähe des Nelken- und Zimmtblätteröls gestellt werden, welche 1,5 bezw. 1,8 Volumteile derselben Chloralhydratlösung zur Lösung brauchen. Damit konnte das Oel zu denjenigen gerechnet werden, welche zum grössten Teil aus sauerstoffhaltigen Bestandteilen zusammengesetzt sind. Sein spezifisches Gewicht ist jedoch geringer, als das des Wassers.

---

[1]) The Chemical News vol. 48. 1883 Nov. 9 p. 225.

Fettes Oel der Catha-Samen.

Die mikroskopische Untersuchung, sowie der mandelartige Geschmack der Samen liessen auf einen ziemlich grossen Gehalt derselben an fetten Oelen schliessen. Die Samen wurden mit der Pinzette aus den Früchten herausgeholt und mit Petroläther extrahiert, wobei sich zeigte, dass 50,78% fettes Oel in denselben enthalten war. Es ist dick, gelb, noch mit 2,5 Volumteilen 80%iger Chloralhydratlösung klar mischbar, gehört also nach den Mauch'schen Tabellen zu den in dieser Lösung am leichtesten löslichen fetten Oelen. Hübl'sche Zahl 103,9. Das Oel ist ein Fettsäureglyzerinester.

Aschenbestimmung und Analyse.

Die lufttrockenen Blätter zeigen einen Aschengehalt von 11,59%. Die Asche besteht neben CO^2 aus Mg, Ca, Fe, Cl, H^2SO^4 und Spuren von H^2SO^3, zeigt also anderen Pflanzenaschen gegenüber keine besonderen Bestandteile, dagegen weist der starke Gehalt an CO^2 auf ziemliche Mengen an organischen Substanzen hin.

---

1) „Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats" von R. Mauch, Strassburg 1898.

Ein kurzer Ueberblick über die in der vorliegenden Arbeit enthaltene Beschreibung der Catha edulis, den Gebrauch ihrer Blätter und die Resultate, welche ihre Analyse ergab, zeigt, dass die bis jetzt in weiteren Kreisen gänzlich unbekannte Pflanze seit Jahrhunderten ein beliebtes und unentbehrliches Genussmittel für ganze Völkerstämme insbesondere mohammedanischen Glaubens bildet, für die es eine Bedeutung hat, welche auf der einen Seite dem Opiumgenuss der Chinesen, dem Haschischgenuss der Inder, dem Kolakauen in Afrika, dem Betelkauen der Indianer, auf der anderen Seite der Bedeutung, welche für uns Tabak, Kaffee und Thee, ja selbst der Alkohol haben, verglichen werden kann. Dafür sind die obengenannten Zahlen der Kat-Einfuhr in Aden ein beredtes Zeugnis. Die Bedeutung der Pflanze als Heilmittel und ihre physiologischen Eigenschaften sind genau noch nicht untersucht, betrachtet man jedoch ihre enorme Verwendung im Orient, ferner die wenigen bis jetzt bekannten Eigenschaften des Katins, ihres Alkaloids, so lässt sich die Vermutung, die Pflanze werde einmal über kurz oder lang ihren Einzug in unsere Materia medica halten, nicht so ohne weiteres von der Hand weisen, allerdings müssten zuvor günstigere Bedingungen für ihren Import und dadurch für die Herstellung und das Studium des Katins eintreten.

Die Analyse der Pflanze führte zu dem Resultat, dass das längst signalisierte, bis jetzt jedoch noch nicht rein dargestellte Alkaloid in derselben sowohl in reinem Zustande, als auch in seinen Salzen hergestellt werden konnte, wenngleich der geringen Resultate wegen seine chemischen Eigenschaften sich nicht genau genug studieren liessen, mit Sicherheit konnte jedenfalls festgestellt werden, dass es sich, seinem ganzem Verhalten nach, um eine organische Base handelt. Ein neuer Gesichtspunkt konnte durch das Auffinden der kautschukartigen Substanz in der Pflanze aufgestellt werden, ist dieselbe doch dadurch in die grosse Reihe der kautschukführenden Pflanzen versetzt worden. Neben den schwer zu bestimmenden harzigen und Farbstoffe führenden Bestandteilen enthält die Pflanze noch ätherisches Oel, Gerbsäure und Mannit: Stoffe, welche zu den in den Pflanzen gewöhnlich vorkommenden gezählt werden können.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

136. Ueber das Damascenin, einen Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 1. XII. 1900.)

Bei der Untersuchung über die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin hatte sich, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung[1]) mitgeteilt habe, ergeben, dass dabei keine Abspaltung der Methyl-Gruppe stattfindet, sondern sich vielmehr eine Verbindung bildet, welche die gleiche Zusammensetzung, jedoch andere Eigenschaften wie das Damascenin besitzt. Da nach einer Mitteilung von Schimmel & Co.[2]), welche gleichfalls die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin studierten, es den Anschein hat, als ob hierbei eine Verseifung desselben stattfindet, so wiederholte ich diesen Versuch, um so mehr als auch von anderer Seite die Beobachtung gemacht worden war, dass das Damascenin unter obigen Bedingungen Alkali bindet[3]). Diese neuen Versuche haben gelehrt, dass letzteres thatsächlich der Fall ist. Von einer Verseifung kann jedoch, wie ich bereits erwähnt habe, hierbei nicht die Rede sein, vielmehr vollzieht sich auch unter diesen Bedingungen nur eine molekulare Umlagerung, in dem sich ein Körper bildet, der dem Damascenin in seiner elementaren Zusammensetzung gleicht, jedoch säureartigen Charakter trägt und infolge dessen Alkali bindet.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin.

Abweichend von den früheren Versuchen liess ich die Kalilauge nicht unter Druck auf das Damascenin einwirken, sondern kochte mit derselben nur am Rückflusskühler. Das Reaktionsprodukt war indessen, wie ich gleich bemerken will, dasselbe wie bei den früheren Versuchen.

1,0124 g lufttrockenes salzsaures Damascenin wurde mit 20 ccm alkoholischer N.-Kalilauge etwa 2 Stunden auf der Asbestpappe am Rückflusskühler gekocht. Nach Rücktitration der überschüssigen Kalilauge mit

---

[1]) Arch. d. Pharm. 238, 546.

[2]) Oktober-Bericht 1899, 40.

[3]) Privatmitteilung von H. v. Soden.

N.-Salzsäure, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator, ergab sich ein Verbrauch von 8,6 ccm N.-Kalilauge. Es berechnen sich nach der Gleichung:

$$\underset{235,5}{[C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O]} + \underset{112}{2\,KOH} = KCl + C_9H_{10}KNO_3 + 3\,H_2O = 1,0124 : x;$$

$$x = 0,4814 \text{ g KOH} = 8,59 \text{ ccm n-Kalilauge.}$$

Bei einem zweiten Versuche gebrauchten 5 g lufttrockenes Damasceninchlorid in gleicher Weise mit 100 ccm alkoholischer N.-Kalilauge behandelt, 41,7 ccm N.-Kalilauge zur Bindung.

Berechnet sind für 5 g Substanz 2,3779 g KOH = 42,4 ccm N.-Kalilauge.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes, dunstete ich die Flüssigkeit, um sie von Alkohol zu befreien, bis fast zur Trockne ein, verdünnte mit wenig Wasser und schüttelte die mit etwas Alkali versetzte Lösung zur Entfernung etwa unveränderten Damascenins einige Male mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb indessen so gut wie gar kein Rückstand. Ich säuerte daher die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure stark an und schüttelte von neuem mit Aether aus. Hierbei ging ein Körper mit intensiv blauer Fluorescenz in Lösung. Ich schüttelte nun so oft mit Aether aus (ca. 15 mal), so lange der Aether noch blau fluorescierte. Von den vereinigten ätherischen Lösungen destillierte ich den grössten Teil des Aethers ab, um die restierende konzentrierte Lösung dann der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Hierbei schied sich ein in farblosen, durchsichtigen Prismen krystallisierender Körper aus. Beim Liegen an der Luft verwitterten die Krystalle sehr bald und wurden auf der Oberfläche matt. Ich erwärmte nun diese Krystalle, welche nach Essigsäure rochen, ganz gelinde auf dem Dampfbade, um die etwa anhaftende Essigsäure zu entfernen. Hierbei schmolzen dieselben zu einem gelben Sirup, welcher beim Erkalten zu einer schwach bläulich fluorescierenden krystallinischen Masse erstarrte. Ich löste dieselbe wieder in etwas Wasser, erwärmte die Lösung zur Entfärbung mit etwas frisch ausgeglühter Tierkohle und dunstete das Filtrat bei ganz gelinder Wärme etwas ein. Beim Stehen an der Luft schieden sich aus der genügend konzentrierten Lösung grosse, schön ausgebildete, wasserhelle, quadratische, an den Ecken etwas abgeschrägte Tafeln aus. Auch aus absolutem Alkohol krystallisiert die Verbindung in durchsichtigen Tafeln. Die wässerige Lösung derselben reagierte deutlich sauer. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle schmolzen im lufttrockenen Zustande bei 76—77°; nach dem Trocknen über Schwefelsäure resp. bei 50° im Trockenschranke, bei 140—141°. Zur Wasserbestimmung trocknete ich die Verbindung über konz. H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht.

Hierbei verloren

1. 0,2458 g Substanz 0,0566 g an Gewicht.
2. 0,2398 „ „ 0,0550 „ „ „
3. 0,2572 „ „ 0,0590 „ „ „

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für $C_9H_{11}NO_8 + 3H_2O$:
H_2O:	23,02%	22,93%	22,93%	22,97%.

Die über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknete Substanz erlitt auch bei 50° keine Abnahme mehr.

Bei der Verbrennung ergaben

1. 0,1848 über H_2SO_4 getrockneter Substanz 0,1016 g H_2O
   0,4010 „ CO_2
2. 0,1982 „ „ „ „ 0,1106 „ H_2O
   0,4326 „ CO_2.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3$:
H:	6,10%	6,07%	6,07%
C:	59,17 „	59,52 „	59,66 „

Da obige Verbindung saure Reaktion zeigte, mithin den Charakter einer Säure trug, so versuchte ich dieselbe mit $^1/_{10}$ N.-NaOH zu titrieren. Von der lufttrockenen Verbindung gebrauchten 0,1 g in wässeriger Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator 4,1 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH. Berechnet sind 4,25 ccm unter Zugrundelegung der Formel $C_9H_{11}NO_3 + 3H_2O$.

Es ist jedoch erforderlich bei Anwendung von Phenolphtaleïn bis zur ziemlich starken Rotfärbung zu titrieren, da hierbei der Farbenumschlag nicht plötzlich erfolgt, sondern ein langsamer Uebergang von ganz schwacher Rosafärbung anfangend sich schon zeigt, bevor die vollständige Neutralisation erreicht ist. Trotzdem die Endreaktion auch bei Phenolphtaleïn nicht ganz scharf ist, so leistete dieses doch noch immer bessere Dienste wie Rosolsäure, Azofarbstoff und Luteol, welche als Indikatoren nicht zu gebrauchen waren.

Prüfung auf Methoxylgruppen.

Da obige durch die Einwirkung von Kalilauge erzeugte neue Verbindung noch dieselbe Zusammensetzung besass wie das Damascenin, so war es von Interesse, zu ermitteln, ob auch die durch HJ aus dem Damascenin abspaltbare Methylgruppe noch vorhanden war. Ich erhitzte zu diesem Zwecke nach dem Verfahren von Zeisel[1]) die Substanz mit Jodwasserstoffsäure von 127° Sdp. Nach etwa 1½ Stunden, sobald sich die alkoholische Silbernitratlösung völlig geklärt und der

---

[1]) Monatshefte 1885, 989.

Jodsilberniederschlag sich gut abgesetzt hatte, unterbrach ich das Erhitzen. Es ergaben hierbei

0,1732 g getrockneter Substanz 0,2269 g AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3$:
$O \cdot CH_3$:	17,28%	17,12%

Hieraus ergiebt sich, dass die alkoholische Kalilauge nicht verseifend auf die Methylgruppe eingewirkt hat.

Die im Kölbchen verbliebene Jodwasserstoffsäure goss ich noch warm in ein Schälchen und dunstete dieselbe etwas ein. Beim Stehen schieden sich aus derselben kleine harte durchsichtige, rhombische Krystalle aus, welche nach dem Absaugen so lange zwischen Fliesspapier abgepresst wurden, bis sie von der anhaftenden HJ völlig befreit waren und rein weiss aussahen. In denselben liegt, da sie Jod enthielten, das jodwasserstoffsaure Salz der entmethylierten Verbindung vor. Im luftrockenen Zustande schmolzen dieselben bei 198—200°, zeigten mithin denselben Schmelzpunkt wie das bei der Einwirkung von HJ auf Damasceninchlorid erhaltene Reaktionsprodukt, so dass dieselben anscheinend als identisch anzusehen sind.

Chlorid der durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin erhaltenen Verbindung.

Dass in dem bei dieser Einwirkung erhaltenen Reaktionsprodukte vielleicht eine Amidosäure vorliegt, dafür spricht der Umstand, dass dasselbe mit Mineralsäuren salzartige Verbindungen liefert. Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung der freien Säure mit Salzsäure und lässt diese Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich das Chlorid obiger Verbindung in sehr schön ausgebildeten durchsichtigen, an den Enden schief abgeschnittenen Tafeln aus von derselben Form wie sie das Chlorid des Reaktionsproduktes zeigte, welches ich bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Damasceninchlorid unter Druck¹) sowie bei der Einwirkung von Natriumkarbonat²) bezw. Natriumbikarbonat auf den gleichen Körper erhalten hatte. Die wässerige Lösung auch dieses Chlorids färbte sich, wie ich dieses schon früher bei der analogen Verbindung erwähnt habe, beim längeren Stehen am Licht, sowie besonders beim Erwärmen sehr leicht rötlich braun. Ueber Chlorcalcium verlor dieses Chlorid nichts an Gewicht.

0,2446 g der über Chlorcalcium getrockneten Verbindung ergaben 0,1500 g AgCl.

---

[1] Arch. d. Pharm. 238, 547.

[2] Arch. d. Pharm. 238, 550.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3HCl + H_2O$:
Cl:	15,16 %	15,07 %.

Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle lag bei 199—202°.

Platinsalz der durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin erhaltenen Säure.

Bereits Schimmel & Co.[1]) geben an, dass die bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin erhaltene vermutliche Amidosäure mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz liefere. Auch ich habe bereits mitgeteilt, dass das bei der Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck erhaltene Reaktionsprodukt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung bildet. Die bei der Analyse desselben gefundenen Werte stimmten mit den für die Formel $(C_9H_{11}NO_3HCl)^2 PtCl_4$ berechneten gut überein[2]). Ich stellte vergleichshalber nun auch aus der freien Säure nochmals das Platinsalz dar und versetzte zu diesem Zwecke die kalt bereitete konzentrierte, mit HCl angesäuerte, wässerige Lösung der Säure mit überschüssigem Platinchlorid. Wurde das Gemisch, ohne umzurühren, ruhig stehen gelassen, so blieb dasselbe zunächst völlig klar. Nach etwa einer Viertelstunde schieden sich dann gelbbräunlich gefärbte, meist sternförmig zu Drusen gruppierte, derbe, nadelförmige Krystalle aus, von derselben Form, wie ich sie bereits früher bei dem Platinsalze der unter der Einwirkung von Alkalien auf Damascenin erhaltenen Reaktionsprodukte beobachtet hatte. Rührt man die mit Platinchlorid versetzte konzentrierte Lösung der Säure um, so scheidet sich sofort ein hellgelbes, sandiges krystallinisches Pulver aus, welches jedoch die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie die kompakten Krystalle. Die lufttrockenen Krystalle schmolzen bei 202—203°.

0,2652 g der lufttrockenen Verbindung verloren bei 70° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0226 g H_2O.

0,2426 g getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0612 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_{11}NO_3HCl)^2 \cdot PtCl_4 + 4 H_2O$,	$(C_9H_{11}NO_3HCl)^2PtCl_4$:
H_2O:	8,52 %	8,53 %	—
Pt:	25,22 „	—	25,21 %.

Dieses aus der freien Säure dargestellte Platinsalz zeigte keine Neigung, sich nach seiner Ausscheidung beim Liegen in der Mutterlauge dunkler zu färben. Es ist dasselbe, wie auch die Zusammensetzung zeigt, trotzdem wohl als identisch mit dem Platinsalze des bei der Einwirkung von Kalilauge unter Druck auf Damascenin erhaltenen Reaktionsprodukte anzusehen. Vielleicht ist die beobachtete Dunkelfärbung des früheren Platinsalzes darauf zurückzuführen, dass ich die Lösung des Chlorids unter Erwärmen bereitet hatte und die noch warme Lösung mit Platinchlorid versetzte. Denn versucht man eine verdünnte Lösung des Platinsalzes durch Wärme zu konzentrieren, so färbt sich die Lösung stets dunkler und nimmt schliesslich eine violettrote Färbung an.

---

[1]) Oktoberheft 1899, 40.

[2]) Arch. d. Pharm. 238, 548.

Aus vorstehender Untersuchung ergiebt sich, dass das Damascenin beim Behandeln mit Alkalien eine Veränderung erleidet und zwar anscheinend eine molekulare Umlagerung, die durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler wie auch beim Behandeln mit derselben unter Druck sich quantitativ vollzieht, jedoch teilweise auch schon bei der Berührung mit schwächeren Alkalien, wie Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat bei gewöhnlicher Temperatur. Der umgelagerte Körper reagiert deutlich sauer und trägt demnach den Charakter einer Säure.

Ueber die chemische Natur dieser Verbindung bezw. etwaiger Spaltungsprodukte desselben gedenke ich in einer weiteren Abhandlung zu berichten.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

137. Über Corybulbin. *)

Vorläufige Mitteilung von J. Gadamer und D. Bruns.

James J. Dobbie, Alex. Lauder und Photios G. Paliatseas haben in der Chemical Society in der Sitzung vom 6. Dezember 1900 eine neue Abhandlung über die Corydalisalkaloide vorgelegt, in der sie über die Überführung des Corybulbins in Corydalin berichten. Diese Arbeit, welche uns zur Zeit nur in der Form eines Referates der Chemiker-Zeitung vorliegt (No. 103, S. 1139, 26. Dezember 1900), ver-

---

*) **Anmerkung.** Die Untersuchung der Alkaloide von *Corydalis cara*, welche bereits vor einer Reihe von Jahren von E. Schmidt mit seinen Schülern H. Ziegenbein und H. Martindale bearbeitet worden sind und über welche in diesem Archiv in den Jahren 1896 und 1898 berichtet worden ist, ist seitdem im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut von mir fortgesetzt werden, da Herr Geheimrat Prof. Dr. E. Schmidt mir dieses Arbeitsgebiet in dankenswertester Weise überlassen hat. Ich hoffe binnen kurzem einige weitere Arbeiten aus demselben der Oeffentlichkeit übergeben zu können.

anlasst uns zu einer vorläufigen Mitteilung der Resultate, welche wir bei Bearbeitung desselben Gegenstandes bereits im vergangenen Sommer erzielt haben. Die Fortführung derselben hat sodann eine Verzögerung erfahren, da der eine von uns seine Studien, um der Wehrpflicht zu genügen, auf ein Jahr unterbrechen musste. Die Veröffentlichung geschieht daher nur, um uns das Recht der weiteren Bearbeitung zu wahren und Herrn D. Bruns die Verwertung der Resultate als Inaugural-Dissertation vorzubehalten.

Die Gesichtspunkte, aus denen die Arbeit unternommen wurde, waren folgende:

Ein Vergleich der empirischen Formeln des Corydalins $C_{22}H_{27}NO_4$ [nach Freund und Josephi[1]) und H. Ziegenbein[2])] und des Corybulbins $C_{21}H_{25}NO_4$ [Dobbie und Lauder[3]) und H. Ziegenbein[4])] legten den Gedanken nahe, dass diese beiden Alkaloide in naher Beziehung zu einander stehen dürften. Eine Bestätigung dieser Annahme erblickte H. Ziegenbein[5]) in dem Verhalten der beiden Basen gegen Jod in alkoholischer Lösung bei 100°, wobei beide je 4 Atome Wasserstoff verloren und in dem Berberin im ganzen Verhalten ähnliche gelbgefärbte Hydrojodide übergingen, sowie in der Thatsache, dass das Corydalin vier, das Corybulbin drei Methoxylgruppen besitzt. H. Ziegenbein sprach daher (l. c.) bereits im Jahre 1896 die begründete Vermutung aus, dass das Corydalin nichts anderes als ein Methylcorybulbin wäre. Eine weitere Untersuchung musste wegen Mangel an Material unterbleiben. Die eingangs genannten englischen Forscher haben nunmehr den Beweis für die Richtigkeit der von Ziegenbein ausgesprochenen Ansicht erbracht. Gleichzeitig geben dieselben die bisher von ihnen für das Corydalin bevorzugte Formel $C_{22}H_{29}NO_4$ zu gunsten von $C_{22}H_{27}NO_4$ auf.

H. Ziegenbein[6]) hat ferner gezeigt, dass die um 4 Wasserstoffatome ärmere, berberinähnliche, von ihm als Dehydrocorydalin bezeichnete neue Base durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure wiederum in $C_{22}H_{27}NO_4$ übergeht. Die verhältnismässig geringfügigen Verschiedenheiten, welche diese Base vor dem naturellen Corydalin auszeichneten (Schmelzpunkt, Goldsalz), wurden durch die Arbeit von H. Martindale[7]) erklärt durch Feststellung des optischen Verhaltens des „reduzierten Dehydrocorydalins". Dasselbe ist inaktiv, während das naturelle Corydalin stark rechts drehend ist.

---

[1]) Ann. d. Chem. 277, 7.

[2]) Arch. d. Pharm. 1896, 500.

[3]) Chem.-Ztg. 1894, 1954.

[4]) Arch. d. Pharm. 1896, 533.

[5]) Arch. d. Pharm. 1896, 535.

[6]) Arch. d. Pharm. 1896, 517.

[7]) Arch. d. Pharm. 1898, 223.

Über das optische Verhalten des Corybulbins war bisher nichts bekannt, doch stand zu vermuten, dass ähnliche Verhältnisse, wie beim Corydalin obwalten würden und dann in analoger Weise wie bei letzterem eine Inaktivierung erreicht werden könnte. Unsere Versuche haben durchaus in diesem Sinne entschieden. Das Corybulbin ist nicht nur ebenfalls stark rechtsdrehend, sondern zeigt auch in der Stärke der optischen Aktivität mit dem Corydalin so grosse Übereinstimmung, dass daraus allein schon auf eine analoge Konstitution geschlossen werden könnte. Freund und Josephi ermittelten nämlich für das Corydalin $[\alpha]_D = +300,1^{\circ}$, während wir für das Corybulbin bei 20° $[\alpha]_D = +303,3^{\circ}$ fanden. Durch die Einwirkung von Jod auf Corybulbin erhielten wir in Übereinstimmung mit den Angaben Ziegenbeins eine um 4 Wasserstoffatome ärmere Verbindung, die wir als Dehydrocorybulbin bezeichnen wollen. Bei der Reduktion des Dehydrocorybulbins mit Zink und Schwefelsäure ging dasselbe in eine dem Corybulbin durchaus ähnliche Base über, die sich dem polarisierten Lichtstrahl gegenüber als inaktiv erwies.

Experimenteller Teil.

Das optische Verhalten des Corybulbins.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens des Corybulbins wurde nur fast farbloses Material verwendet, das durch wiederholte Umkrystallisation aus Essigäther gereinigt worden war und durch Analyse und Schmelzpunkt sich als rein erwiesen hatte. Durch einen Vorversuch hatten wir uns überzeugt, dass die Löslichkeit des Corybulbins in Chloroform annähernd 1:100 ist, während es sich in Alkohol und in Aether nur in Spuren auflöst. Es wurde daher das Drehungsvermögen in Chloroformlösung bestimmt, zumal Freund und Josephi bei der Untersuchung des Corydalins das gleiche Lösungsmittel anwandten.

0,3516 g Corybulbin wurden im Pyknometer zu 25 ccm aufgelöst. α_D^{20} betrug im Mittel von 6 Ablesungen $+8,55^{\circ}$. $l = 2$; $d = 1,4777$; $p = 0,95383$.

Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = +303,3^{\circ}.$$

Einwirkung von Jod auf Corybulbin.

Nach dem Vorgange von H. Ziegenbein wurden 0,2234 g getrocknetes, fein zerriebenes Corybulbin in einer Druckflasche in 60 ccm 94%igem Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 1,142 g über Aetzkalk getrocknetem Jod drei Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden die in dunkelbraunroten Krystallen ausgeschiedenen Perjodide durch Natriumthiosulfat zerlegt und das überschüssige Jod gebunden. Zu dem Zweck wurde, nach Zusatz von 2 g Jodkalium, etwas Natriumbikarbonat und einer 97,1 ccm $^{n}/_{10}$-Lösung entsprechende Menge Natriumthiosulfat, das Gemisch unter öfterem Umschütteln einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der braunen Farbe erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die mit gelben Nadeln durchsetzte gelbe Flüssigkeit zu 500 ccm aufgefüllt. In je 100 ccm wurde das im Ueberschuss befindliche Natriumthiosulfat durch Rücktitration mit $^{n}/_{10}$-Jodlösung ermittelt. Das Ende der Reaktion ist in der Natriumbikarbonat haltenden, also schwach alkalisch reagierenden Lösung sehr schwer zu erkennen. Bessere Resultate werden erhalten, wenn zuvor durch Zusatz von Essigsäure schwach saure Reaktion erzeugt wird; aber auch so lässt der Farbenumschlag an Deutlichkeit noch viel zu wünschen übrig, da überschüssiges Jod anscheinend sofort zur Bildung von Perjodiden verbraucht wird. Im Durchschnitt von 3 Titrationen waren für je 100 ccm der Lösung 7,0 ccm $^{n}/_{10}$-Jodlösung bis zum Eintritt der Endreaktion nötig.

Somit waren 97,1 — 35,0 ccm $^{n}/_{10}$-Natriumthiosulfat zur Bindung des von vornherein im Ueberschuss zugesetzten Jodes verbraucht worden; dieser Ueberschuss entspricht 0,7886 g Jod, sodass also zur Oxydation des Corybulbins 0,3534 g Jod in Reaktion getreten waren.

Nach der Gleichung

$$\begin{array}{ccccc} C_{21}H_{25}NO_4 & + \; 4\,J = & C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HJ + 3\,HJ \\ 355 & : 508 = & 0{,}2234 \; : \; x \end{array}$$

wären aber 0,32 g berechnet. Die Differenz zwischen Theorie und Experiment liegt innerhalb der auch von Ziegenbein beobachteten Grenzen.

Dehydrocorybulbin.

Zur Darstellung des Dehydrocorybulbins in etwas grösserem Maſsstabe wurden 5,0 g reines Corybulbin nach denselben Grundsätzen wie beim quantitativen Versuch mit alkoholischer Jodlösung behandelt. Nur wurde zur Beseitigung des überschüssigen Jods an stelle von Natriumthiosulfat eine wässerige Lösung von schwefliger Säure verwendet. Dadurch wurde die sonst für die Reinigung des Dehydrocorybulbinhydrojodids äusserst lästige Abscheidung von Schwefel aus dem Natriumthiosulfat vermieden. Die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden gelbgefärbten Krystalle konnten daher durch einmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol völlig rein erhalten werden.

Das Dehydrocorydalinhydrojodid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem Alkohol. Das aus letzterem Lösungsmittel gewonnene Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, während das Dehydrocorydalinhydrojodid nach Ziegenbein[1]) deren zwei enthält. Die sonstigen Eigenschaften gleichen durchaus dem Dehydrocorydalinhydrojodid.

1. 0,2636 g Substanz über Schwefelsäure getrocknet, verloren nichts an Gewicht. Bei 100° betrug der Verlust 0,0088 g.

2. Dieselbe Menge lieferte mit Silbernitrat im geringen Ueberschuss versetzt 0,1199 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HJ + H_2O$:
H_2O: 3,34	3,82
J: 24,6	25,5

Der für Jod gefundene Wert differiert von dem berechneten so sehr, dass möglicherweise doch noch ein zweites Molekül Krystallwasser vorhanden ist (für $C_{21}H_{21}NO_4HJ + 2H_2O$ wären 24,6% J berechnet). Weitere Analysen werden darüber noch Auskunft geben müssen.

Das Goldsalz des Dehydrocorybulbins.

Für das Dehydrocorydalin besonders charakteristisch ist das Goldsalz, welches wie das Berberinchloroaurat dunkelrotbraun gefärbt ist. Das Dehydrocorybulbin verhält sich ganz so gegen Goldchloridchlorwasserstoff wie jenes. Zur Darstellung des Goldsalzes wurden 0,3 g Dehydrocorybulbinhydrojodid, nach der Ueberführung in das Chlorhydrat mittelst Chlorsilber, mit Goldchlorid versetzt. Auch hier entstand ein brauner, amorpher, flockiger Niederschlag, der nach dem Absaugen aus siedendem, angesäuertem, absolutem Alkohol, worin er sehr schwer löslich war, umkrystallisiert wurde. Das Dehydrocorybulbinchloroaurat besteht aus dunkelbraunroten, kleinen Nadeln und schmilzt bei 194-195°. Es ist wasserfrei.

0,1389 g hinterliessen beim Glühen 0,0393 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HAuCl_4$:
Au: 28,29	28,47.

Reduktion des Dehydrocorybulbins — i-Corybulbin.

Zu diesem Versuch konnten nur die von der Darstellung des Dehydrocorybulbins restierenden Mutterlaugen Verwendung finden. Dieselben wurden nach dem Eindampfen auf etwa die Hälfte mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit granuliertem Zink auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Lösung farblos geworden war. Nach dem Filtrieren und Erkalten schied sich ein gelblich weisser Niederschlag aus, der aus dem in kaltem Wasser fast unlöslichen i-Corybulbinhydrojodid bestand. Da sich dieses Salz, in Wasser suspendiert, durch Ammoniak nur schwer und unvollkommen zerlegen liess, wurde zur Darstellung der freien Base, das Jodid erst durch Chlorsilber in das leichter lösliche Chlorid übergeführt und dieses dann, nach dem Alkalisieren mit Ammoniak, sofort mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten — unter möglichstem Lichtabschluss — verblieb ein gelblich-weisses Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 220° lag. Eine Auflösung der freien Base in Chloroform erwies sich gegen den polarisierten Lichtstrahl als völlig inaktiv. Ob der Schmelzpunkt der reinen Verbindung wirklich so viel niedriger liegt als beim d-Corybulbin, muss zur Zeit noch unentschieden gelassen werden.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1896, 507.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Akademie Münster i. W.

Ein neuer Fall von Krystallchloroform, Leprarin-Chloroform.

Von Georg Kassner.

(Eingegangen den 7. XII. 1900.)

Vor einiger Zeit wurde mir von Herrn Prof. Wilhelm Zopf, dem auf dem Gebiete der Flechtenstoffe¹) wohlbekannten Forscher gesprächsweise die Mitteilung gemacht, dass der aus Lepraria isolierte krystallisierte Körper Leprarin, wenn man ihn aus Chloroform krystallieren lasse, dicke tafelförmige, stark glänzende Prismen bilde, welche ihren glasartigen Glanz mit der Zeit verlieren und undurchsichtig werden.

Bei dieser Mitteilung erinnerte ich mich sofort der schönen Arbeiten von E. Schmidt²) über die Berberisalkaloide, in denen es dem Letztgenannten gelang, eine gut krystallisierte Verbindung gleicher Moleküle Berberin und Chloroform aufzufinden, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot CHCl_3$, während es später dessen Schüler Schreiber gelang, sogar eine,

---

¹) Liebig's Annalen der Chemie **284**, 107; **288**, 38; **295**, 222; **297**, 271; **300**, 322; **306**, 282; **313**, 317.

²) Arch. d. Pharm. 1887, S. 146.

allerdings wenig beständige, Verbindung mit 2 Molekülen[1]) Chloroform $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot 2\,CHCl_3$ aus Berberin darzustellen. Herr Zopf und ich verständigten uns dahin, dass in den aus Leprarin gewonnenen Krystallen wohl ebenfalls eine lockere Verbindung mit Chloroform vorliegen könne und übernahm ich es, den Fall aufzuklären.

Herr Zopf stellte mir zu diesem Zweck freundlichst ein Quantum frisch dargestellten und gereinigten Leprarins zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle besten Dank ausspreche.

Das Leprarin wurde von dem Genannten[2]) aus der *Lepraria latebrarum Acharius (= Lepra latebrarum auct.)*, einer in staubigen Polstern von asch-rötlich grauer Farbe auftretenden Flechte dargestellt, welche etwa 5½% davon enthält. Die Flechte findet sich an feuchten schattigen Wänden kieselhaltiger Gesteine, z. B. an der Teufelsmauer bei Blankenburg im Harz, am Lilienstein in der sächsischen Schweiz und an den Porphyrwänden bei St. Ulrich in Gröden, von welchen Fundorten auch das Material Zopf's stammte.

Durch Erschöpfen der Flechte mit Chloroform wurde das Leprarin zusammen mit Roccellsäure ausgezogen. Die schwerer lösliche Roccellsäure krystallisiert zuerst heraus, während das Leprarin in der Mutterlauge verbleibt und nach Verjagen des Chloroforms durch systematische Behandlung mit absolutem Alkohol oder Aether[3]) gereinigt wird. So stellt es farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 155° C. dar.

Ich bestimmte den Schmelzpunkt des mir freundlichst überlassenen Präparats in gewöhnlicher Weise im Capillarröhrchen im Schwefelsäurebade und fand, dass dasselbe bereits etwas unter 155° C. erweicht, um anscheinend unter Zersetzung bei circa 156° klar zu schmelzen.

Das Präparat wurde in warmem Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und in einem Becherglase mit lose aufgelegtem Uhrglas der freiwilligen Verdunstung bei Zimmertemperatur überlassen.

Nach einigen Tagen zeigten sich auf der Oberfläche der ein wenig gelblich, mit einem Stich ins Braune gefärbten Flüssigkeit prächtige Krystalltafeln, welche mehrfach rosettenförmig untereinander zusammenhingen. Sie waren schwach gelblich gefärbt, durchsichtig, glasglänzend.

Als sie in hinreichender Menge gebildet waren, wusch ich sie oberflächlich mit reinem Chloroform ab und liess sie auf Filtrierpapier an der Luft trocken.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1890, S. 599.

[2]) Ann. d. Chem. Bd. **295**, S. 290.

[3]) Ann. d. Chem. Bd. **313**, S. 318.

Die trocknen Krystalle verhielten sich wie folgt. Längere Zeit der Zimmerluft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, wurden sie undurchsichtig, matt.

In Wasser gebracht und mit demselben erwärmt, entwickelten sie deutlich den Geruch nach Chloroform. Es war kein Zweifel, dass letzteres in den Krystallen chemisch gebunden war. Dies ging auch noch daraus hervor, dass eine kleine Probe derselben Krystalle mit chlorfreiem Aetzkalk und etwas reinem Salpeter geschmolzen, einen Rückstand hinterliess, welcher nach dem Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure durch Silbernitratlösung gefällt wurde.

Die quantitative Bestimmung des in den Krystallen enthaltenen Chlors erfolgte nach der Methode von Carius.

I. 0,2887 g Substanz lieferten 0,2497 AgCl = 0,06175 Chlor = 21,4 %.
II. 0,3729 „ „ „ 0,3213 „ = 0,0796 „ = 21,3 %.

Im Mittel wurden also 21,35 % Chlor gefunden.

Die mir von Herrn Zopf mitgeteilten Werte[1]) der Elementar-Analyse des Leprarins waren folgende:

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Im Mittel:
C:	58,56	58,30	58,43
H:	4,53	4,71	4,62.

Hieraus war von Genanntem die Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$ berechnet worden. Die früher[2]) aufgestellte Formel $C_{38}H_{40}O_{17}$ war inzwischen von Herrn Zopf als irrtümlich erkannt worden. Für eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_{10} \cdot CHCl_3$ aber würde sich ein Gehalt von 19,3 % Chlor berechnen, während ich nach Obigem 21,35 % fand.

Diese Differenz veranlasste mich, die Formel für das Leprarin selbst nachzurechnen, wobei ich fand, dass die angegebenen Zahlen weit besser für die Formel $C_{19}H_{18}O_9$ stimmen, als für die Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_9$:	Gefunden im Mittel:
C = 58,43	58,43
H = 4,65	4,62
Berechnet für $C_{19}H_{18}O_9 \cdot CHCl_3$:	**Gefunden:**
Cl = 21,06	21,35

Es ergiebt sich somit, dass die Formel des Leprarins $C_{19}H_{18}O_9$ ist, statt der von Herrn Zopf wohl infolge eines Rechenfehlers irrtümlich angegebenen und dass der Körper mit einem Molekül Krystallchloroform krystallisiert. Wenn man die Krystalle der Verbindung in ein Gläschen einschmilzt, behalten sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bei.

---

[1]) Vergl. auch Ann. d. Chem. Bd. 313, S. 319.

[2]) Ann. d. Chem. Bd. 297, S. 310.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch kurz darauf hinweisen, dass es ausser den bereits erwähnten von E. Schmidt und seinen Schülern dargestellten Verbindungen des Berberins mit einem und mit zwei Molekülen Chloroform noch andere lose Verbindungen des letzteren mit organischen Stoffen giebt.

So erhielt z. B. Zeisel[1]) schöne Rosetten und kugelförmige Aggregate nadelförmiger Krystalle einer Verbindung von Colchicin mit 2 Mol. Chloroform, entsprechend der Zusammensetzung $C_{22}H_{25}NO_6 \cdot 2\,CHCl_3$. Diese Verbindung wurde erhalten, als sirupdicke Lösungen von Colchicin in Chloroform einige Tage stehen blieben.

In neuerer Zeit hat die eigentümliche Verbindung, welche das Salicylid, ein aus der Salicylsäure durch Phosphoroxychlorid zu erhaltender lactidartiger Körper mit Chloroform eingeht, Aufsehen erregt und auch technische Verwendung erlangt.

Das Salicylid-Chloroform $\left[C_6H_4 < \begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right]_4 \cdot 2\,CHCl_3$ wurde von Anschütz[2]) entdeckt; es entsteht, wenn man das Salicylid mit Chloroform in Berührung lässt; ähnlich verhält sich auch das aus o-Kresotinsäure zu erhaltende o-Homosalicylid $\left[CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix}CO\,(1)\\O\,\,(2)\end{matrix}\right]_4$, welches mit Chloroform die Verbindung $\left[CH_3\,(3)\;C_6H_3 < \begin{matrix}CO\,(1)\\O\,\,(2)\end{matrix}\right]_4 \cdot 2\,CHCl_3$ liefert.

Da diese beiden Krystall-Chloroform-Verbindungen zu circa 30 % aus Chloroform bestehen, und sich letzteres durch blosses Erwärmen aus denselben wieder vertreiben lässt, so haben die Salicylide Verwendung gefunden, um aus unreinem Chloroform ein reines Präparat zu gewinnen, welches als Salicylchloroform eine sehr reine Handelsmarke[3]) darstellt („Chloroform Anschütz").

Es sei noch darauf hingewiesen, dass in den Chloroform-Verbindungen des Berberins und Colchicins stickstoffhaltige Körper vorliegen, während diejenigen des Leprarins und der Salicylide stickstofffrei sind.

Der in den organischen Körpern etwa enthaltene Stickstoff dürfte also nicht oder wenigstens nicht allein die Ursache sein, welcher die Körper zur Anlagerung von Chloroform befähigt.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 7, 557; durch Arch. d. Pharm. 1887, S. 184.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3512.

[3]) **E. Merck**, Verzeichnis sämtlicher Präparate, Drogen u. Mineralien, 1897, S. 56.

Welcher Komplex in den genannten Kohlenstoffverbindungen die Bindung bewirkt, scheint noch nicht festgestellt zu sein. Es wäre aber interessant, alle bekannten Verbindungen mit Krystall-Chloroform in dieser Hinsicht einer Untersuchung zu unterziehen.

Zweifellos werden zu den bereits vorhandenen und in der Litteratur zerstreut angeführten Verbindungen dieser Art noch zahlreiche neue hinzukommen. Einen Beitrag hierfür liefert vorstehende Arbeit, deren Ergebnisse also kurz folgende sind:

1. Die bisher (Annal. d. Chemie **306**, 282 und **313**, 320) dem Flechtenstoff Leprarin zugesprochene Formel $C_{38}H_{40}O_{17}$ bez. $C_{21}H_{20}O_{10}$ ist zu streichen und durch die Formel $C_{19}H_{18}O_9$ zu ersetzen.

2. Das Leprarin bildet mit einem Molekül Chloroform eine lockere, gut krystallisierende Verbindung der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_9 \cdot CHCl_3$, in welcher das Chloroform gewissermaſsen das Krystallwasser vertritt und daher als Krystall-Chloroform aufzufassen ist.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Tübingen.

Untersuchungen über Theobromin und Koffein und ihre Salzbildung.

Von Theodor Paul.

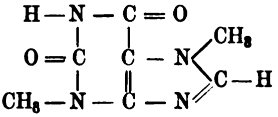
(Eingegangen den 21. XI. 1900.)

1. Abhandlung: Theoretisches über die Konstitution des Theobromins und Koffeins und ihrer Salze in wässriger Lösung. Anwendung auf das Theobromin.

Inhaltsübersicht: I. Theoretisches: Elektrolytische Dissociation des Theobromins und Koffeins in wässriger Lösung. — Die Vorgänge beim Lösen derselben in verdünnten Säuren und Basen. II. Experimentaluntersuchungen über das Theobromin: Verhalten beim Trocknen und Erhitzen — Löslichkeit in Wasser — Löslichkeit in wässriger Salzsäure — Löslichkeit in wässriger Natronlauge — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Wasser — Berechnung der Dissociationskonstanten für die saure elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässriger Lösung — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in wässriger Salzsäure — Berechnung der Dissociationskonstanten für die basische elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässriger Lösung — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in wässriger Natronlauge — Schlussfolgerungen. III. Zusammenfassung.

I. Theoretisches.

Das Theobromin (Dimethylxanthin) $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ und das Koffein (Trimethylxanthin) $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$ gehören zu denjenigen Stoffen, welche sich in wässrigen Lösungen starken Säuren gegenüber wie schwache Basen, und zu starken Basen wie schwache Säuren verhalten. Sie vermögen also im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation sowohl negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen), wie auch positive Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) zu bilden. Die Gleichgewichte, welche in den wässrigen Lösungen solcher Stoffe auftreten, sind von Georg Bredig1) und K. Winkelblech kürzlich näher untersucht worden; er nannte derartige Körper, welche gleichzeitig sowohl saure, wie basische Natur zeigen können amphotere Elektrolyte. Betrachten wir zunächst das Theobromin, dessen chemisches Verhalten zur Zeit am besten durch die Konstitutionsformel:



ausgedrückt wird, so geht die elektrolytische Dissociation in wässriger Lösung in folgender Weise vor sich.

Das Theobromin verhält sich in wässriger Lösung nach unseren derzeitigen Anschauungen ganz analog dem Ammoniak NH_3, welches durch Anlagerung einer Molekel H_2O und unter Umwandlung des dreiwertigen in den fünfwertigen Stickstoff in Ammoniumhydroxyd NH_4OH übergeht, dessen Ionen das positive Ammonium-Ion (NH_4-Ion) und das negative Hxdroxyl-Ion (OH-Ion) sind. Analog geht das Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ durch Wasseranlagerung in den Körper $C_7H_9N_4O_2 \cdot OH$ über, welcher seinem Verhalten als schwache Base entsprechend positive Theobromin-Ionen ($C_7H_9N_4O_2$-Ionen) und negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) zu bilden vermag. Das zwischen diesen Ionen und den nichtdissociierten Molekeln bestehende Gleichgewicht wird also durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\substack{\text{Nichtdissociierte Theobromin-}\\\text{molekel}}}{C_7H_9N_4O_2 \cdot OH} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Positives}\\\text{Theobromin-Ion}}}{\overset{+}{C_7H_9N_4O_2}} + \underset{\substack{\text{Negatives}\\\text{Hydroxyl-Ion.}}}{\overset{-}{OH}} \qquad (1)$$

Andererseits findet eine Dissociation in der Weise statt, dass negative $C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$-Ionen und positive H-Ionen gebildet werden,

---

1) Georg Bredig und K. Winkelblech, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze. Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33 (1899).

d. h. das Theobromin funktioniert als Säure. Die diesbezügliche Dissociationsgleichung lautet:

$$C_7H_9N_4O_2\cdot OH \rightleftarrows \overset{-}{C_7H_8N_4O_2\cdot OH} + \overset{+}{H} \qquad (2)$$

Nichtdissociierte Theobrominmolekel — Negatives Theobromin-Ion — Positives Wasserstoff-Ion.

Ferner besteht auch die Möglichkeit, dass das Theobromin analog, wie man dies bei dem Betaïn[1]), Methylorange[2]), Glykokoll[3]) und anderen Stoffen angenommen hat, gleichzeitig negative OH-Ionen und positive H-Ionen abspaltet, und ein mit einer positiven und negativen Ladung versehenes Theobromin-Ion entsteht. Derartige Ionen bezeichnet man nach dem Vorgange F. W. Küsters mit dem Namen „Zwitterion“[2]). Diesem Vorgange würde die Dissociationsgleichung entsprechen:

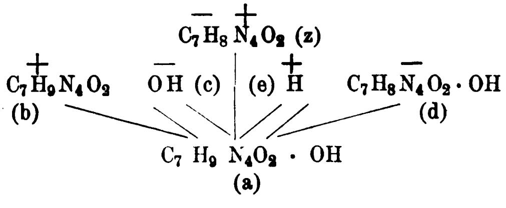
$$C_7H_9N_4O_2\cdot OH \rightleftarrows \overset{-}{C_7H_8}\overset{+}{N_4}O_2 + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} \qquad (3)$$

Nichtdissociierte Theobrominmolekel — Theobromin-Zwitter-Ion — Negatives Hydroxyl-Ion — Positives Wasserstoff-Ion.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Theobromin-Zwitterion nicht mit dem Theobromin in festem Zustande verwechselt werden darf, mit welchem es die gleiche empirische Zusammensetzung hat, es ist vielmehr als ein sogenanntes inneres Salz aufzufassen. Die oben geschilderten Dissociationsvorgänge lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

Schema 1.

Elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässriger Lösung.


$\overset{-}{C_7H_8}\overset{+}{N_4}O_2$ (z)
$\overset{+}{C_7H_9N_4O_2}$ (b)
$\overset{-}{OH}$ (c)
(e) $\overset{+}{H}$
$\overset{-}{C_7H_8N_4O_2\cdot OH}$ (d)
$C_7H_9N_4O_2\cdot OH$ (a)

---

[1] Georg Bredig, Ueber die Affinitätsgrössen der Basen. Zeitschr. f. physikal. Chemie 13, 323 (1894), Fussnote.

[2] F. W. Küster, Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphthaleïn und Methylorange als Indikatoren. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 13, 136 (1897).

[3] Georg Bredig und K. Winkelblech, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze. Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33 (1899).

In diesem Schema bedeutet:
a = nichtdissociierte Theobrominmolekeln;
b = positive Theobromin-Ionen;
c = negative Hydroxyl-Ionen;
d = negative Theobromin-Ionen;
e = positive Wasserstoff-Ionen;
z = Theobromin-Zwitterion.

Entsprechend den von **Bredig** für die Dissociationsvorgänge in einer wässrigen Glykokolllösung aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen bestehen zwischen den Konzentrationen dieser Stoffe folgende Beziehungen. Für binäre d. h. in zwei Ionen zerfallende Elektrolyte gilt das von W. **Ostwald** aufgestellte Gesetz[1]: Das Produkt der Konzentration der Ionen dividiert durch die Konzentration des nichtdissociierten Anteils ist gleich einer Konstanten. Unter Konzentration versteht man die in der Volumeinheit, dem Liter, enthaltene Menge des Stoffes ausgedrückt in Grammmolekeln oder Mol[2]. Demgemäss besteht für die basische Dissociation des Theobromins (a) in die positiven Theobromin-Ionen (b) und die negativen Hydroxyl-Ionen (c), welche durch die Gleichung (1) ausgedrückt wurde, die Beziehung:

$$\frac{b \cdot c}{a} = k_1 \quad (4)$$

und für die saure Dissociation in die negativen Theobromin-Ionen (d) und in die positiven Wasserstoff-Ionen (e), welche nach der Gleichung (2) vor sich geht, die Beziehung:

$$\frac{d \cdot e}{a} = k_2 \quad (5)$$

Hierbei bedeuten die Buchstaben die Konzentrationen dieser Stoffe. Die Konstanten k_1 und k_2 sind die nach W. **Ostwald** sogenannten Affinitäts- oder Dissociationskonstanten, welche für jeden Elektrolyten spezifisch sind und im allgemeinen einen von der Konzentration der wässrigen Lösung und von der Anwesenheit anderer gelöster Stoffe unabhängigen Wert besitzen. Die Konzentrationen der Hydroxyl-Ionen (c) und der Wasserstoff-Jonen (e) werden ihrerseits durch die Dissociationsgleichung des Wassers geregelt:

$$H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$$

---

[1] W. **Ostwald**, Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 270 (1888).

[2] W. **Ostwald** hat vorgeschlagen, an Stelle des unbequem langen Wortes „Grammmolekulargewicht“, d. h. das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht, den kurzen Ausdruck „Mol“ zu setzen. Auch hier soll diese Bezeichnung gebraucht werden.

Aus dieser Dissociationsgleichung lässt sich, wie S. **Arrhenius** gezeigt hat, die einfache Beziehung ableiten, dass in verdünnten wässrigen Lösungen das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen konstant sein muss. Es besteht demnach die Gleichung:

$$c \cdot e = k_3 \quad (6)$$

Diese Konstante k_3 hat bei 18° ungefähr den Werth $(0{,}8 \cdot 10^{-7})^2$ oder mit anderen Worten in ca. 12 Mill. Litern Wasser ist bei Zimmertemperatur 1 Mol = 18 g Wasser in Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen dissociiert.[1] Kombinieren wir die drei Gleichungen 4, 5 und 6, indem wir die ersten beiden miteinander multiplizieren und das Produkt durch die dritte dividieren, so erhalten wir die neue Gleichung:

$$\frac{b \cdot d}{a^2} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3} \quad (7)$$

Diese Gleichung besagt, dass das Produkt der Konzentrationen der negativen und positiven Theobromin-Ionen dividiert durch das Quadrat der Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln ebenfalls gleich einer Konstanten $\left[\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3}\right]$ ist.

Für die Dissociation des Theobromins in das Theobromin-Zwitterion (z), das Wasserstoff-Ion (e) und das Hydroxyl-Ion (c), welche nach der Gleichung (3) vor sich geht, lässt sich eine ganz analoge Beziehung aufstellen:

$$\frac{z \cdot c \cdot e}{a} = k_4, \quad (8)$$

wobei k_4 eine für diesen Vorgang spezifische Konstante bedeutet. Dividieren wir Gleichung (8) durch Gleichung (6), so erhalten wir:

$$\frac{z}{a} = \frac{k_4}{k_3} \quad (9)$$

Diese Gleichung, in welcher c und e nicht mehr enthalten sind, besagt, dass die Konzentration des Theobromin-Zwitterions unabhängig ist von den jeweiligen Konzentrationen der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen in der Lösung. Dagegen ist sie direkt proportional der Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln.

Die Eigenschaft des Theobromins, Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen bilden zu können, hat zur Folge, dass es sich sowohl in verdünnten Säuren und Basen wesentlich leichter löst als in reinem Wasser, und die oben entwickelten Gleichungen geben uns über die Gesetzmässigkeiten Aufschluss, welche diesen Löslichkeitsvorgängen zu Grunde liegen. Wir wollen zunächst den Fall untersuchen, dass zu einer wässrigen Aufschwemmung von Theobromin eine Säure z. B. Salzsäure ganz allmählich zugesetzt wird. Bei diesen Betrachtungen soll die Bildung der Theobromin-Zwitterionen vorläufig unberücksichtigt bleiben.

---

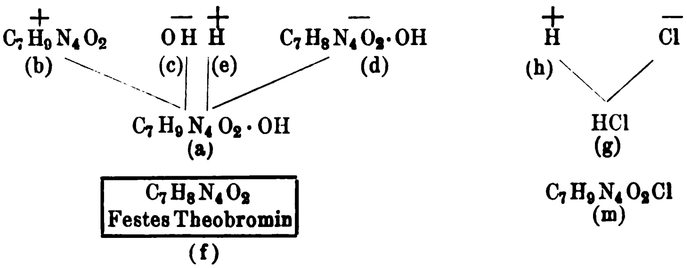
[1] Vergl. W. **Nernst**, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 475.

Die Salzsäure ist als starke Säure sehr weitgehend in negative Chlor-Ionen (Cl-Ionen) und positive Wasserstoff-Ionen dissociiert, wir bringen also beim Zusetzen dieser Säure ausser den nichtdissociierten Chlorwasserstoffmolekeln vor allem diese Ionen in die Lösung. Die Konstitution einer wässrigen Theobrominaufschwemmung nach Zusatz von Salzsäure lässt sich demnach durch folgendes Schema ausdrücken.

Schema 2.

Konstitution einer wässrigen Theobrominaufschwemmung nach Zusatz von Salzsäure.

(Auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie.)



In diesem Schema bedeutet:

a = in Lösung befindliche nichtdissociierte Theobrominmolekeln;
b = positive Theobromin-Ionen;
c = negative Hydroxyl-Ionen;
d = negative Theobromin-Ionen;
e = positive Wasserstoff-Ionen des Theobromins;
f = das am Boden liegende feste Theobromin[1]);
g = nichtdissociierte Chlorwasserstoffmolekeln;
h = positive Wasserstoff-Ionen der Salzsäure;
i = negative Chlor-Ionen;
m = nichtdissociierte Molekeln von salzsaurem Theobromin.

Die Gleichgewichte, welche zwischen den Stoffen a, b, c, d und e bestehen, sind bereits oben erörtert worden. Das Gleichgewicht zwischen dem am Boden liegenden festen Theobromin (f) und den in Lösung befindlichen nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) wird durch den Löslichkeitskoëffizienten geregelt. Die Menge des festen Theobromins ist dabei ohne Einfluss; das Vorhandensein desselben genügt, um die Konzentration der gelösten nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) unabhängig von den in der Lösung sich abspielenden Vorgängen konstant zu erhalten. Man hat aber zu berücksichtigen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers in hohem Grade von seinen physikalischen Eigenschaften abhängig ist. So hat z. B. ein Stoff im amorphen Zustande eine ganz andere Löslichkeit, wie im krystallinischen, und auch den verschiedenen Krystallformen kommt eine verschiedene Löslichkeit zu [1]). Amorphen Stoffen kommt überhaupt keine bestimmte Löslichkeit zu, wenn sie sogenannte kolloide Lösungen bilden. Doch auch wenn dies nicht der Fall ist, ist ihre Löslichkeit immer bedeutend grösser, als die der entsprechenden krystallinischen Verbindungen.

---

[1]) Feste Körper, wie das am Boden der Lösung liegende feste Theobromin, welche am chemischen Gleichgewicht in der Lösung nicht mit ihrer ganzen Masse teilnehmen, bezeichnet man in der physikalischen Chemie allgemein als „Bodenkörper“.

Durch das Hinzufügen der Wasserstoff-Ionen (h) muss das in der rein wässrigen Lösung bestehende Gleichgewicht zwischen den Stoffen a, b, c, d und e, welches durch die Gleichungen 1—7 geregelt wird, gewisse Aenderungen erleiden. Die Gleichung (6) $c \cdot e = k_8$ nimmt, wegen des Zuwachses der Wasserstoff-Ionen um h, die Form der Ungleichung:

$$c\,(e + h) = k_8$$

an, und die Folge davon ist, dass die hinzugefügten Wasserstoff-Ionen mit einer entsprechenden Zahl Hydroxyl-Ionen zu nicht dissociierten Wassermolekeln zusammentreten müssen, bis die Konzentration der Hydroxyl-Ionen so klein geworden ist, dass das linksseitige Produkt der Gleichung gleich k_8 wird. Die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) wird aber auch durch die Gleichung (4) geregelt: $\frac{b \cdot c}{a} = k_1$ und infolgedessen müssen diese Hydroxyl-Ionen in dem Maſse, wie sie mit den Wasserstoff-Ionen (h) zu nichtdissociierten Wassermolekeln zusammentreten, durch die basische Dissociation der nicht dissociierten Theobrominmolekeln ergänzt werden. Die Konzentration der Letzteren wird ihrerseits durch sich auflösendes festes Theobromin — die Lösung muss ja immer an Theobromin gesättigt bleiben, so lange solches als Bodenkörper vorhanden ist — konstant erhalten, bis schliesslich nach genügendem Zusatz von Salzsäure sämtliches festes Theobromin in Lösung gegangen ist. Durch den Salzsäurezusatz sind demnach das feste Theobromin (f) und die Mehrzahl der Theobrominmolekeln (a) in positive Theobromin-Ionen ($C_7H_9N_4O_2$-Ionen) (b) übergeführt worden. Da das salzsaure Theobromin analog den meisten Neutralsalzen in wässriger Lösung weitgehend dissociiert ist, tritt nur ein kleiner Teil der positiven Theobromin-Ionen (b) mit der gleichen Zahl der durch die Salzsäure in die Lösung gebrachten negativen Chlor-Ionen (i) zu nichtdissociierten Molekeln von salzsaurem Theobromin (m) zusammen. Die negativen Theobromin-Ionen (d), deren Konzentration durch die Gleichung (5) $\frac{d \cdot e}{a} = k_2$ geregelt wird, sind durch die Gegenwart der in der Lösung befindlichen überschüssigen Wasserstoff-Ionen (h) und durch die Verminderung der nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) so gut wie vollständig verschwunden. Dies geht ohne weiteres aus der Gleichung (5) hervor, wenn man erwägt, dass durch das Hinzukommen der Konzentration der Wasserstoff-Ionen (h) die Grösse e einen verhältnismässig sehr hohen Wert erlangt und a sehr klein wird. Da beide Aenderungen vermindernd auf die Grösse d einwirken, muss diese sehr schnell auf einen äusserst kleinen Betrag zurückgehen.

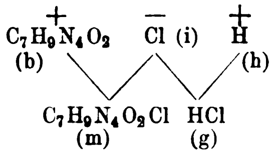
---

[1]) Vergl. W. **Ostwald**, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1897, S. 22 u. 41.

Die Lösung enthält daher im wesentlichen nur noch negative Theobromin-Ionen (b), Chlor-Ionen (i), nichtdissociierte Molekeln von Theobrominchlorhydrat (m) und Wasserstoff-Ionen (h). Ein Ueberschuss der letzteren ist unbedingt erforderlich, da sämtliche in Schema 2 aufgeführten Stoffe, mit alleiniger Ausnahme des festen Theobromins, wenn auch zum Teil nur in äusserst geringen Konzentrationen, in der Lösung vorhanden sind, und auch die entsprechenden Gleichgewichtsgleichungen erfüllt sein müssen. Wir können demnach den Endzustand der Einwirkung von Salzsäure auf eine wässrige Theobrominaufschwemmung im wesentlichen durch das Schema 3 veranschaulichen.

Schema 3.

Der Endzustand der Einwirkung von Salzsäure auf eine wässrige Aufschwemmung von Theobromin nach der elektrolytischen Dissociationstheorie.



In diesem Schema bedeutet:

b = positive Theobromin-Ionen;
h = positive Wasserstoff-Ionen;
g = nichtdissociierte Chlorwasserstoffmolekeln;
i = negative Chlor-Ionen;
m = nichtdissociierte Molekeln von salzsaurem Theobromin.

Wie oben bemerkt wurde, ist bei vorstehenden Betrachtungen der grösseren Uebersichtlichkeit wegen die Bildung von Theobromin-Zwitterionen nicht berücksichtigt worden. Thatsächlich können dieselben auf die oben geschilderten Vorgänge keinen Einfluss ausüben, da, wie aus Gleichung (9): $\frac{z}{a} = \frac{k_4}{k_8}$ hervorging, ihre Konzentration unabhängig von den jeweiligen Konzentrationen der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen ist. Da die Konzentration der Theobromin-Zwitterionen ferner direkt proportional der Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) ist, und diese durch den Zusatz der Salzsäure sehr klein wird, geht auch jene auf einen äusserst kleinen Betrag zurück.

Nach den vorstehenden Betrachtungen könnte es scheinen, als wenn die auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie sich aufbauenden Anschauungen das Verständnis für diesen anscheinend so einfachen Vorgang der Salzbildung eher erschwerten, als erleichterten, da wir an Stelle der bisher üblichen einfachen Reaktionsgleichung:

$$\underset{\text{Theobromin}}{C_7H_8N_4O_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Theobrominchlorhydrat}}{C_7H_8N_4O_2Cl}$$

deren neun und ausserdem noch eine Reihe von hypothetischen Hilfsstoffen eingeführt haben. Die Zweckmässigkeit der neueren Auffassung tritt aber ohne weiteres klar zu Tage, wenn es sich um die Aufklärung der längst empirisch gefundenen Thatsache handelt, dass durch die Salzsäure nicht, wie dies bei vielen anderen stärkeren Basen der Fall ist, eine äquivalente Menge Theobromin in salzsaures Salz verwandelt wird, sondern weniger, und dass beim Zusammenbringen von verdünnter Salzsäure mit festem Theobromin nicht die äquivalente Menge in Lösung geht. Die Aufklärung dieser Erscheinungen ist aber für die Theorie der Salzbildung des Theobromins und für die Ermittlung der Konstitution seiner Salze in wässriger Lösung von entscheidender Wichtigkeit. Bisher musste man sich mit der üblichen Annahme begnügen, dass das Theobromin eine so schwache Base sei, dass ihre Salze beim Zusammenbringen mit Wasser mehr oder weniger weitgehend in ihre Komponenten Base und Säure gespalten würden. Was die Ursache dieser Spaltung sei und wie dieser Spaltungsprozess quantitativ verlaufe, darüber vermochte man nichts auszusagen. Erst auf Grund der neueren Anschauungen sind wir in den Stand gesetzt worden, den Prozess der Salzbildung und die hydrolytische Spaltung der Salze derartiger Körper in seine einzelnen Phasen zu zerlegen und diese Vorgänge mit genügender Sicherheit mathematisch zu beherrschen.

Wir wollen zunächst die Frage zu lösen versuchen: Wie viel festes Theobromin wird von einer gegebenen Menge wässriger Salzsäure von bestimmter Konzentration gelöst? Der Weg, welchen wir in diesem Falle einzuschlagen haben ist von demjenigen, welchen wir oben gingen, insofern verschieden, als wir diesmal nicht von einer wässrigen Theobrominaufschwemmung, sondern von einer wässrigen Salzsäurelösung ausgehen; die Neutralisationsvorgänge und die Gleichgewichtsbedingungen sind aber beidemale dieselben. Aus diesem Grunde sollen auch dieselben Bezeichnungen beibehalten werden. Fügen wir zu einer wässrigen Salzsäurelösung festes Theobromin, so geht zunächst ein Teil desselben in Lösung, es vereinigen sich dessen Hydroxyl-Ionen (c) mit den Wasserstoff-Ionen (h) der Salzsäure zu nicht dissociierten Wassermolekeln, durch das Verschwinden dieser Hydroxyl-Ionen müssen weitere Theobrominmolekeln (a) in positive Theobromin-Ionen (b) und negative Hydroxyl-Ionen zerfallen und infolgedessen neue Mengen festen Theobromins (f) in Lösung gehen. Es wird also auch in diesem Falle das Theobromin in positive Theobromin-Ionen (b) übergeführt. Sobald aber deren Konzentration einen gewissen Wert erreicht hat, hört dieser Lösungsprozess auf. Dieser Punkt tritt dann ein, wenn in Gleichung (4) $\frac{b \cdot c}{a} = k_1$, das Produkt $b \cdot c$, d. h. das Produkt aus positiven Theobromin-Ionen und Hydroxyl-Ionen den unter diesen Umständen konstanten Wert $k_1 \cdot a$ erreicht; a, die Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln, ist deshalb eine konstante Grösse, weil sich infolge der Versuchsbedingungen stets festes Theobromin am Boden der Lösung befindet.

Die Konzentration der positiven Theobromin-Ionen b erreicht schon in $^1/_{100}$-Normalsalzsäure einen viele tausendmal grösseren Wert als in einer rein wässrigen Theobrominlösung, deshalb muss c als Faktor des sowohl in der reinwässrigen, wie auch in der salzsauren Theobrominlösung konstant bleibenden Produktes $b \cdot c$ in der salzsauren Lösung einen ausserordentlich kleinen Wert annehmen. Die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) wird ferner durch die Gleichung (6) geregelt, welche im vorliegenden Falle die Form annimmt:

$$c \cdot (e + h) = k_3.$$

Da c, wie wir soeben gesehen haben, in der salzsauren Lösung einen ausserordentlich kleinen Wert besitzt, kann diese letztere Gleichung nur dann erfüllt werden, wenn die Konzentration der Wasserstoff-Ionen $e + h$ verhältnismässig gross wird, d. h. mit anderen Worten, wenn in der Lösung ein Ueberschuss freier Salzsäure enthalten ist. Berücksichtigen wir ferner, dass die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) indirekt proportional derjenigen der positiven Theobromin-Ionen (b) ist, und immer kleiner wird, je mehr Theobromin in Lösung gegangen ist, so folgt daraus, dass die Konzentration der Wasserstoff-Ionen oder der Ueberschuss an freier Salzsäure in der Lösung um so grösser sein muss, je mehr Theobromin in dieser enthalten ist. Die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der positiven Theobromin-Ionen (b) und der Wasserstoff-Ionen lassen sich auch in der Form einer Gleichung ausdrücken; wir erhalten diese, wenn die Gleichung $b \cdot c = k_1 \cdot a$ durch die Gleichung $c \cdot (e + h) = k_3$ dividiert wird:

$$\frac{b}{e+h} = \frac{k_1 \cdot a}{k_3}$$

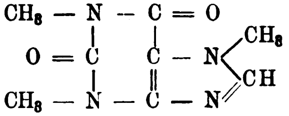
Hierbei ist zunächst zu berücksichtigen, dass die Konzentration der von der sauren Dissociation des Theobromins herrührenden Wasserstoff-Ionen (e) gegen diejenige der durch die Dissociation der Salzsäure entstandenen Wasserstoff-Ionen (h) als Summand vollkommen vernachlässigt werden kann, da diese saure Dissociation des Theobromins, wie schon oben bemerkt wurde, so gut wie vollständig zurückgedrängt wird. Wir können deshalb vorstehende Gleichung in folgender Weise schreiben:

$$\frac{b}{h} = \frac{k_1 \cdot a}{k_3} \qquad (10)$$

Da sich die rechte Seite dieser Gleichung aus konstanten Grössen zusammensetzt und demnach selbst eine Konstante ist, ergiebt sich für die Löslichkeit des festen Theobromins in verdünnter Salzsäure die Gesetzmässigkeit: *In einer gegebenen Menge wässriger Salzsäure löst sich so viel festes Theobromin bis der Quotient aus positiven Theobromin-Ionen und positiven Wasserstoff-Ionen einen bestimmten Wert erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Säure.* Ueber die Hilfsmittel und Wege, welche zur zahlenmässigen Bestimmung dieser Konstanten und der anderen für die Salzbildung des Theobromins wichtigen Grössen führen, wird in den nächsten Abschnitten die Rede sein.

Genau dieselben Ueberlegungen haben wir anzustellen, wenn es sich um die Lösung des Theobromins in Basen wie z. B. verdünnte Natronlauge handelt. In diesem Falle findet eine Ueberführung der Theobrominmolekeln in negative Theobromin-Ionen ($C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$-Ionen) statt. Diese Art der Salzbildung soll beim Koffein näher erläutert werden.

Die elektrolytische Dissociation des *Koffeins* $C_8H_{10}N_4O_2$, dessen Zusammensetzung man gegenwärtig allgemein durch die Konstitutionsformel:



darstellt, geht analog derjenigen des Theobromins in folgender Weise vor sich. Beim Lösen des Koffeins in Wasser entstehen durch Anlagerung desselben Molekelen von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH$, welche bei der basischen Dissociation nach der Gleichung:

$$C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH \rightleftarrows \overset{+}{C_8H_{11}N_4O_2} + \overset{-}{OH} \qquad (11)$$

Nichtdissociierte Koffeinmolekel — Positives Koffein-Ion — Negatives Hydroxyl-Ion

positive Koffein-Ionen ($C_8H_{11}N_4O_2$-Ionen) und negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) bilden. Die saure Dissociation in negative Koffein-Ionen ($C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH$-Ionen) und positive Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) geht nach der Gleichung:

$$C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH \rightleftarrows \overset{-}{C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH} + \overset{+}{H} \qquad (12)$$

Nichtdissociierte Koffeinmolekel — Negatives Koffein-Ion — Positives Wasserstoff-Ion

vor sich. Die Dissociation in Zwitterionen einerseits und Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen anderseits erfolgt nach der Gleichung:

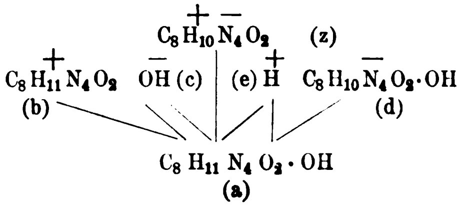
$$C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH \rightleftarrows \overset{-\,+}{C_8H_{10}N_4O_2} + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \qquad (13)$$

Nichtdissociierte Koffeinmolekel — Koffein-Zwitterion — Positives Wasserstoff-Ion — Negatives Hydroxyl-Ion.

Diese Dissociationsvorgänge lassen sich analog denjenigen beim Theobromin durch folgendes Schema veranschaulichen:

Schema 4.

Elektrolytische Dissociation des Koffeins in wässriger Lösung.



$\overset{+\,-}{C_8H_{10}N_4O_2}$ (z)
$\overset{+}{C_8H_{11}N_4O_2}$ (b)
$\overset{-}{OH}$ (c)
(e) $\overset{+}{H}$
$\overset{-}{C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH}$ (d)
$C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH$ (a)

Die Bezeichnungen sind in diesem Schema dieselben, wie im Schema 1. Es bedeutet:

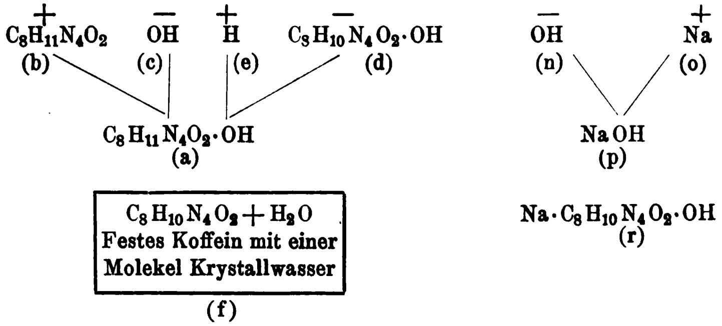
a = nichtdissociierte Koffeinmolekeln;
b = positive Koffein-Ionen;
c = negative Hydroxyl-Ionen;
d = negative Koffein-Ionen;
e = positive Wasserstoff-Ionen;
z = Koffein-Zwitterionen.

Die Gleichungen, nach denen das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Stoffen geregelt wird, sind dieselben wie beim Theobromin, und es kann in dieser Beziehung auf jene verwiesen werden. Wir können deshalb sogleich zur Untersuchung der Vorgänge übergehen, welche sich abspielen, wenn zu einer wässrigen Aufschwemmung von Koffein ganz allmählich eine starke Base wie z. B. Natronlauge gesetzt wird. Die Natronlauge ist auch in mässig verdünnten Lösungen zum grösseren Teil in positive Natrium-Ionen (Na-Ionen) und negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) dissociiert. Durch den Zusatz dieser Lauge bringen wir also ausser den nichtdissociierten Natriumhydroxydmolekeln Natrium-Ionen und Hydroxyl-Ionen in die Lösung und demnach können wir die Konstitution einer wässrigen Koffeinaufschwemmung nach dem Hinzufügen von Natronlauge durch nachstehendes Schema ausdrücken:

Schema 5.

Konstitution einer wässrigen Koffeinaufschwemmung nach Zusatz von Natronlauge.

(Auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie.)


$\overset{+}{C_8H_{11}N_4O_2}$ (b)
$\overset{-}{OH}$ (c)
$\overset{+}{H}$ (e)
$\overset{-}{C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH}$ (d)
$\overset{-}{OH}$ (n)
$\overset{+}{Na}$ (o)
$C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH$ (a)
$NaOH$ (p)
$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$
Festes Koffein mit einer Molekel Krystallwasser
(f)
$Na \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH$ (r)

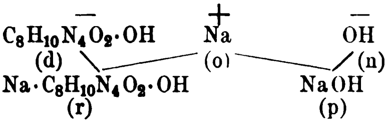
In diesem Schema bedeutet:
a = nichtdissociierte Koffeinmolekeln;
b = positive Koffein-Ionen;
c = negative Hydroxyl-Ionen des Koffeins;
d = negative Koffein-Ionen;
e = positive Wasserstoff-Ionen;
f = das am Boden liegende feste Koffein;
n = negative Hydroxyl-Ionen der Natronlauge;
o = positive Natrium-Ionen;
p = nichtdissociierte Natriumhydroxydmolekeln;
r = nichtdissociierte Molekeln von Koffeinnatrium.

Das Auftreten von Koffein-Zwitterionen soll im Interesse der grösseren Uebersichtlichkeit unberücksichtigt bleiben, dieselben sind, wie beim Theobromin nachgewiesen wurde, auf die Vorgänge bei der Salzbildung ohne Einfluss. Das Gleichgewicht zwischen dem am Boden liegenden festen Koffein und den in Lösung befindlichen nichtdissociierten Koffeinmolekeln wird durch den Löslichkeitskoëffizienten geregelt. Hierbei ist zu bemerken, dass bei Zimmertemperatur nur das mit einer Molekel Wasser krystallisierende Koffein mit der wässrigen Lösung im Gleichgewicht ist, und für unsere Betrachtungen lediglich dieser Körper in Frage kommen kann. Bringt man wasserfreies Koffein mit Wasser zusammen, so löst es sich zunächst in einem spezifischen Verhältnis auf, allmählich nimmt aber der am Boden liegende wasserfreie Körper eine Molekel Krystallwasser auf, und der Gehalt der Lösung richtet sich nun nach der Löslichkeit dieses krystallwasserhaltigen Koffeins.

Durch das Hinzutreten der Hydroxyl-Ionen der Natronlauge wird das nach der Gleichung (6) $c.e = k_8$ für die Dissociation des Wassers bestehende Gleichgewicht gestört, und infolgedessen tritt ein Teil dieser Hydroxyl-Ionen mit den Wasserstoff-Ionen (e) zu nichtdissociierten Wassermolekeln zusammen. Diese Wasserstoff-Ionen regenerieren sich nach Gleichung (5) $\frac{d.e}{a} = k_2$ durch die saure Dissociation der nicht dissociierten Koffeinmolekeln (a) und diese wiederum durch Auflösen des am Boden liegenden festen Koffeins (f). Durch diesen Prozess wird also das feste Koffein (f) in negative Koffein-Ionen (d) übergeführt, von denen ein Teil nach Mafsgabe des entsprechenden Dissociationsgrades mit den Natrium-Ionen zu nichtdissociierten Koffeinnatriummolekeln zusammentritt. Durch genügenden Zusatz von Natronlauge lässt sich auf diese Weise alles feste Koffein in Lösung bringen, und der Endzustand dieser Lösung wird im wesentlichen durch das Schema 6 veranschaulicht.

Schema 6.

Der Endzustand der Einwirkung von Natronlauge auf eine wässrige Aufschwemmung von Koffein nach der elektrolytischen Dissociationstheorie.


$\overset{-}{C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH}$
(d)
$\overset{+}{Na}$
(o)
$\overset{-}{OH}$
(n)
$Na \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH$
(r)
$NaOH$
(p)

In diesem Schema bedeutet:
d = negative Koffein-Ionen;
n = negative Hydroxyl-Ionen;
o = positive Natrium-Ionen;
p = nichtdissociierte Natriumhydroxydmolekeln;
r = nichtdissociierte Molekeln von Koffeinnatrium.

Die anderen in Schema 5 aufgeführten Stoffe sind mit Ausnahme des festen Koffeins (f) ebenfalls, wenn auch nur in ausserordentlich geringen Konzentrationen in der Lösung vorhanden, und die zwischen ihnen bestehenden Gleichgewichtsbedingungen bleiben die gleichen. Deshalb muss die Lösung auch, wie dies oben bei der Bildung von salzsaurem Theobromin auseinandergesetzt wurde, einen verhältnismässig grossen Ueberschuss von Hydroxyl-Ionen (n) enthalten. Löst man umgekehrt festes Koffeinnatrium, welches man durch Eindampfen äquivalenter Mengen Koffein und Natronlauge erhält, in Wasser auf, so bekommt man eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die viel freies d. h. nichtdissociiertes Koffein enthält und je nach den Versuchsbedingungen festes Koffein abscheidet. Das Koffeinnatrium ist, wie man zu sagen pflegt, in wässriger Lösung stark „hydrolysiert“.

Zur Lösung der Frage: Wie viel festes Koffein wird von einer gegebenen Menge wässriger Natronlauge gelöst? führt derselbe Weg, den wir bei der Lösung des Theobromins in Salzsäure einschlugen. Auch hier gelangt man zu dem gleichen Resultat: In einer gegebenen Menge verdünnter Natronlauge löst sich so viel festes Koffein bis der Quotient aus negativen Koffein-Ionen und negativen Hydroxyl-Ionen einen bestimmten Wert erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Lauge. Die Vorgänge beim Lösen des Koffeins in starken Säuren entsprechen ganz denen, welche sich bei der Bildung des Natriumsalzes abspielen.

In den folgenden Abschnitten sollen die Experimentaluntersuchungen erörtert werden, welche zu einer zahlenmässigen Berechnung dieser auf theoretischem Wege für die Löslichkeit und Salzbildung des Theobromins und Koffeins gewonnenen Grundlagen nötig sind.

II. Experimentaluntersuchungen über das Theobromin.

1. Verhalten des Theobromins beim Trocknen und Erhitzen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Theobromin wurde von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen. Es stellte ein feines weisses Pulver von undeutlicher Krystallstruktur dar, welches beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen wägbaren Rückstand gab. Zur Prüfung des Präparates wurde die Elementaranalyse ausgeführt, welche folgende Resultate gab:

C		N		H	
berechnet	**gefunden**	**berechnet**	**gefunden**	**berechnet**	**gefunden**
46,61 %	46,81 %	31,17 %	31,30 %	4,48 %	4,77 %

In der Mehrzahl der Versuche kam dieses Theobromin direkt zur Verwendung, ausserdem wurden noch Kontrollbestimmungen mit einem durch Umkrystallisation aus heissem Wasser erhaltenen Präparat angestellt.

Da für die quantitative Bestimmung das direkte Wägen der einwandfreiste und in diesem Falle bequemste Weg ist, wurde zunächst untersucht, ob das Theobromin hygroskopisch ist und wie es sich beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und beim Erhitzen verhält.

Tabelle 1.

Verhalten des käuflichen Theobromins beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur.

Versuchsanordnung: 1,0101 g Theobromin wurden auf einem Uhrglas ausgebreitet, in den Exsiccator gebracht und nach Verlauf der angegebenen Zeiten gewogen.

Zeit:	0 Stunden	24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden	88 Stunden
Gewicht:	1,0101 g	1,0113 g	1,0108 g	1,0108 g	1,0111 g

Tabelle 2.

Verhalten des käuflichen Theobromins beim Erhitzen.

Versuchsanordnung: 1,0110 g Theobromin wurden auf einem Uhrglas ausgebreitet, in den Trockenschrank gebracht und stufenweise höher erhitzt.

Die den einzelnen Temperaturen entsprechende Erhitzungsdauer	Temperatur	Gewicht
0 Stunden	—	1,0110 g
8 „	30,5°	1,0110 „
16 „	30,0°	1,0110 „
5½ „	45,7°	1,0112 „
19½ „	48,0°	1,0112 „
7 „	60,4°	1,0108 „
22 „	60,1°	1,0104 „

Schliesslich wurde das Theobromin auf dem Uhrglas reichlich mit Wasser benetzt und bei ca. 50° getrocknet. Es war keine Gewichtsveränderung bemerkbar, auch behielt das Theobromin bis zum Schluss des Versuches seine weisse Farbe unverändert bei.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass schon das käufliche Präparat genügend wasserfrei war und dass die quantitative Bestimmung mit hinreichender Sicherheit durch direktes Wägen bezw. nach dem Trocknen des feuchten Theobromins bei ca. 50° ausgeführt werden kann.

2. Löslichkeit des Theobromins in Wasser.

Versuchsanordnung. Wie aus den theoretischen Betrachtungen hervorgeht, ist für das physikalisch-chemische Verhalten des Theobromins und Koffeins die genaue Bestimmung der Löslichkeit von grosser Wichtigkeit. Die Löslichkeit des Theobromins in Wasser wurde u. A. von Treumann[1]) nach der von V. Meyer[2]) angegebenen Methode bestimmt, indem er zunächst eine Lösung in heissem Wasser herstellte und diese unter beständigem Umrühren längere Zeit auf die Versuchstemperatur abkühlte. Auf diese Weise wurde das Löslichkeitsverhältnis bei 17° gleich 1 : 1600 gefunden. Wie ich bereits in einer früheren Abhandlung[3]) darlegte, ist aber ein derartiges Verfahren nicht einwandfrei, da manche Lösungen trotz der Anwesenheit von fester Substanz und trotz ununterbrochenen energischen Rührens nicht nur tage-, sondern wochenlang übersättigt bleiben. So enthielt z. B. eine warmbereitete wässrige Lösung von o-Nitrobenzoësäure, welche mit etwas überschüssiger fester Säure in einen Rotationsapparat (siehe unten), der Tag und Nacht in Thätigkeit war, gebracht wurde, am dritten Tage 20% und am zwanzigsten Tage noch 14% überschüssige o-Nitrobenzoësäure. Aus neuerer Zeit liegt ferner noch eine von A. Eminger[4]) ausgeführte Löslichkeitsbestimmung vor, nach welcher das Löslichkeitsverhältnis bei 18° 1 : 736,5 beträgt. Abgesehen von diesen sehr erheblichen Abweichungen liessen auch noch folgende Gesichtspunkte eine sorgfältige Neubestimmung wünschenswert erscheinen.

Da es sich im vorliegenden Falle um einen ziemlich schwer löslichen Körper handelt — das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt, wie später gezeigt werden wird, 1 : 3282 —, der mit Säuren und Basen salzartige Verbindungen eingeht, muss auf die Reinheit des zur Lösung benutzten Wassers besonderes Gewicht gelegt werden. Ueber die Verunreinigungen des gewöhnlichen destillierten Wassers und deren Einfluss auf die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe habe ich bereits in Gemeinschaft mit W. His jun. gelegentlich unserer Untersuchungen über die Löslichkeit der Harnsäure berichtet[1]), doch mögen die wichtigsten Punkte auch hier nochmals besprochen werden[2]). Betreffs der Einzelheiten über die Versuchsanordnung bei der Herstellung des für diese Untersuchungen benutzten Wassers und über die Ausführung der Löslichkeitsversuche sei auf diese Abhandlung (Seite 17—24) verwiesen. Das in den Laboratorien benutzte destillierte Wasser enthält je nach der Art seiner Herstellung gewisse Stoffe in relativ grosser Konzentration gelöst. Ausser den nicht flüchtigen Stoffen, welche von der Berührung mit dem Kühler, den Gefässwänden und den Fingern herrühren oder durch Ueberspritzen aus der Destillierblase in das Destillat gelangen, enthält das Wasser Kohlensäure, Ammoniak und andere flüchtige Stoffe, die vorher im Wasser enthalten waren und bei der Destillation mit übergehen oder während des Destillationsprozesses oder beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft des Laboratoriums absorbiert werden. Besonders das anfänglich übergehende Destillat ist, wie F. Kohlrausch angiebt, sehr oft unreiner als der Vorrat im Destillierkolben. Die Gesamtkonzentration dieser Stoffe lässt sich annähernd aus der elektrischen Leitfähigkeit des betreffenden Wassers berechnen. Nimmt man als Einheit das elektrische Leitvermögen eines Körpers an, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt, so beträgt die spezifische elektrische Leitfähigkeit des gewöhnlichen destillierten Wassers ca. $3 \cdot 10^{-6}$ bis $10 \cdot 10^{-6}$. Dieser elektrischen Leitfähigkeit entspricht ein Gehalt von 1 Mol der verschiedenen verunreinigenden Salze in ca. 12000 bis 38000 Litern des fraglichen Wassers. Der Gehalt an freier Kohlensäure kann durch Titrieren mit sehr verdünntem Barytwasser ermittelt werden. Er beträgt in Wasser, welches ohne besondere Vorsichtsmafsregeln destilliert und aufbewahrt wird, ca. 1200 Liter, d. h. in 1200 Litern solchen Wassers sind 44 g oder in 1 Liter ca. 37 Milligramm CO_2 enthalten. Wenn man diese Verunreinigungen auch bei den meisten chemischen Arbeiten vernachlässigen kann, spielen sie doch bei der Schwerlöslichkeit des Theobromins eine gewisse Rolle, denn in seiner gesättigten Lösung kommen unter Zugrundelegung obigen Löslichkeitsverhältnisses auf 60—20 Molekeln Theobromin 1 Molekel fremder Salze und auf

---

[1]) Archiv der Pharmazie [3] 13, 5. (Citiert nach Fittica's Jahresbericht 1878. Seite 872.)

[2]) Victor Meyer, Ueber die Bestimmung der Löslichkeit. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 8, 998 (1875).

[3]) Theodor Paul, Untersuchungen über fraktionierte Fällung. Ztschr. f. physik. Chemie 14, 112 (1894).

[4]) A. Eminger, Die Methoden der Theobrominbestimmung in Kakaopräparaten. Vergl. Chem. Zentralblatt 1896, Bd. II, 808.

---

[1]) W. His und Th. Paul, Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 31, S. 1 (1900).

[2]) Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig 1893, S. 279. Ferner F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898, S. 111.

2 Molekeln Theobromin ca. 1 Molekel Kohlensäure. Bedenkt man ferner, dass die ersten Anteile des bei der Destillation übergehenden Wassers oft ganz besonders stark verunreinigt sind (Ammoniak!), so sieht man, welcher Wert auf eine sachgemässe Prüfung des zu verwendenden Wassers gelegt werden muss, und dass Löslichkeitsangaben, bei denen der Nachweis einer solchen Prüfung fehlt, nicht einwandfrei sind.

Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wurde für diese Löslichkeitsversuche, wie auch für sämtliche anderen Untersuchungen, bei denen es auf die Reinheit des Wassers ankam, ein mit besonderer Sorgfalt destilliertes Wasser benutzt, welches durch anhaltendes Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes von der beim Destillieren absorbierten Kohlensäure befreit wurde. Zur Aufbewahrung dieses Wassers dienten grosse, längere Zeit mit heissem Wasserdampf behandelte Kolben aus Jenaer Geräteglas von ca. 15 Liter Inhalt, aus denen das Wasser durch eine Hebervorrichtung entnommen werden konnte, während die nachströmende Luft durch ein Natronkalkrohr von der Kohlensäure befreit wurde. Die elektrische Leitfähigkeit dieses Wassers betrug durchschnittlich $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}0 \cdot 10^{-6}$. Auch auf die Auswahl genügend widerstandsfähiger Gläser ist bei der Herstellung der Lösungen besondere Sorgfalt zu verwenden, da die gewöhnlichen Glassorten an reines Wasser besonders in der Wärme relativ grosse Mengen Alkali abgeben. Es sei in dieser Beziehung nur an die Versuche von Behrend und Roosen erinnert, welche nach ihrer Methode das Löslichkeitsverhältnis der Harnsäure bei Verwendung gewöhnlicher Gläser gleich 1:5800 und bei Benutzung böhmischen Glases gleich 1:10035 fanden[1]). Für die Löslichkeits- und Gleichgewichtsversuche wurden daher ausschliesslich Gefässe aus Jenaer Geräteglas benutzt. Am besten eigneten sich Erlenmeyer'sche Kölbchen von 100—800 ccm Inhalt. Da auch von diesen Gefässen, besonders wenn sie neu sind, an wässrige Lösungen etwas Alkali abgegeben wird, empfiehlt es sich dieselben vor dem Gebrauch mit Wasserdampf zu behandeln[2]). Die Löslichkeit des Theobromins in reinem Wasser, Säuren und Laugen wurde in der Weise bestimmt, dass ich eine genau gewogene Menge Theobromins in sorgfältig verschlossenen Kölbchen mit der betreffenden Flüssigkeit aufschwemmte, diese Gefässe in einem grossen mit Wasser von 18° gefüllten Thermostaten mittelst eines durch einen Heissluftmotor getriebenen Rührwerkes in rotierender Bewegung erhielt, hierauf das nicht gelöste Theobromin im Gooch'schen Tiegel sammelte und sein Gewicht nach sorgfältigem Trocknen bei ca. 45° feststellte. Auf Grund dieser Versuchsanordnung wurden folgende Löslichkeitsversuche ausgeführt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 251, 250 ff. (1888).

[2]) Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1893, S. 295.

Löslichkeitsversuche.

1. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in Wasser von 18°. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $1{,}95 \cdot 10^{-6}$.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 516,4 cm³ Wasser gelöst 0,1613 g . .	1 : 3201	0,3124	576,9
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in 487,1 cm³ Wasser gelöst 0,1571 g . .	1 : 3100	0,3225	558,8
	Mittel:	1 : 3151	0,3175	567,9

2. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in Wasser von 18°. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $1{,}0 \cdot 10^{-6}$.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 490,2 cm³ Wasser gelöst 0,1469 g . .	1 : 3336	0,2997	601,3
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in 529,1 cm³ Wasser gelöst 0,1616 g . .	1 : 3275	0,3054	590,2
	Mittel:	1 : 3306	0,3026	595,8

3. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in Wasser von 18°. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $1{,}0 \cdot 10^{-6}$.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 2 Tagen waren in 523,1 cm^3 Wasser gelöst 0,1604 g . .	1 : 3261	0,3066	587,8
2	Nach einer Rotationsdauer von 4 Tagen waren in 487,0 cm^3 Wasser gelöst 0,1495 g . .	1 : 3257	0,3070	586,9
	Mittel:	1 : 3259	0,3068	587,4

Die Versuchsreihen 2 und 3 geben gut übereinstimmende Resultate, während die Werte der ersten Versuchsreihe eine etwas grössere Löslichkeit ergeben. Ob dies mit der geringeren Reinheit des Wassers zusammenhängt — die spezifische elektrische Leitfähigkeit betrug in der ersten Versuchsreihe $1{,}95 \cdot 10^{-6}$ und in den beiden anderen $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ — soll dahin gestellt bleiben. Wir werden jedenfalls der Wahrheit am nächsten kommen, wenn wir das Mittel aus den 4 Versuchen der Versuchsreihen 2 und 3 ziehen. Demnach löst sich das Theobromin in Wasser von 18° im Verhältnis 1:3282 auf, und in 1 Liter der gesättigten Lösung sind 0,3047 g = 0,00169 Mol, oder in 591,4 Litern 1 Mol = 180,2 g Theobromin enthalten. Wie zu erwarten war, ist die Löslichkeit des Theobromins viel geringer, als wie sie nach der Victor Meyer'schen Methode von Treumann bestimmt worden war; sie beträgt noch nicht die Hälfte des von diesem gefundenen Wertes 1:1600 und ist über viermal kleiner, als das von Eminger ermittelte Verhältnis 1 : 736,5.

3. Löslichkeit des Theobromins in wässriger Salzsäure.

Diese Bestimmungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie die Löslichkeitsbestimmung in Wasser.

4. Versuchreihe. Löslichkeit des Theobromins in normaler = 1 litriger wässriger Salzsäure bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn.	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 100 ccm $^{n}/_{1}$-HCl gelöst 0,0838 g . . .	1 : 1193	0,8380	215,1
2	Nach einer Rotationsdauer von 2 Tagen waren in 100 ccm $^{n}/_{1}$-HCl gelöst 0,0822 g . . .	1 : 1216	0,8220	219,4
	Mittel:	1 : 1205	0,8300	217,3

5. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in $^1/_4$ normaler = 4 litriger wässriger Salzsäure bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn.	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 100 cm^3 $^n/_4$-HCl gelöst 0,0462 g . . .	1 : 2165	0,4620	390,1
2	Nach einer Rotationsdauer von 2 Tagen waren in 100 cm^3 $^n/_4$-HCl gelöst 0,0480 g . . .	1 : 2084	0,4800	375,5
	Mittel:	1 : 2125	0,4710	382,8

Aus diesen beiden Versuchsreihen geht hervor, dass die Löslichkeit des Theobromins in normaler = 1 litriger und ¼ normaler = 4 litriger wässriger Salzsäure zwar grösser ist wie in Wasser (0,8300 g bezw. 0,4710 g gegen 0,3047 g im Liter), dass aber diese Löslichkeitszunahmen auch nicht annähernd denjenigen gleichkommen, welche eintreten müssten, wenn eine vollkommene Salzbildung einträte. In diesem Falle würden in 1 *l* normaler = 1 litriger Salzsäure ca. 180 g und in der ¼ normalen = 4 litrigen Salzsäure ca. 45 g gelöst werden. Es findet daher eine sehr weitgehende hydrolytische Spaltung des salzsauren Theobromins statt.

4. Löslichkeit des Theobromins in wässriger Natronlauge.

Die Bestimmungen wurden auch hier genau in derselben Weise ausgeführt, wie die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser.

6. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in $^1/_4$ normaler = 4 litriger wässriger kohlensäurefreier Natronlauge bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn.	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin enthalt. ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 50 cm^3 $^n/_4$-NaOH gelöst 2,1955 g . .	1 : 22,77	43,91	4,104
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in 50 cm^3 $^n/_4$-NaOH gelöst 2,1657 g . .	1 : 23,09	43,31	4,161
	Mittel:	1 : 22,93	43,61	4,133

7. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in $^1/_{10}$ normaler = 10 litriger wässriger kohlensäurefreier Natronlauge bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter in denen 1 Mo = 180,2 g Theobromin enthalt. ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 50 cm³ $^n/_{10}$-NaOH gelöst 0,8769 g . .	1 : 57,02	17,54	10,28
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in 50 cm³ $^n/_{10}$-NaOH gelöst 0,8770 g . .	1 : 57,01	17,54	10,27
	Mittel:	1 : 57,02	17,54	10,28

Wie man sieht, ist das Theobromin in wässriger Natronlauge viel löslicher als in wässriger Salzsäure entsprechender Konzentration. In 1 *l* $^1/_{10}$ normaler = 10 litriger Lauge lösen sich 17,54 g also fast die für die vollkommene Salzbildung berechnete Menge Theobromin 18,02 + 0,30 = 18,32 g, und in ¼ normaler = 4 litriger Lauge 43,61 g gegen 45,05 + 0,30 = 45,35 g. Die hydrolytische Spaltung des Theobrominnatriums ist infolgedessen viel geringer, als die des salzsauren Salzes.

Die Rotationszeit der Lauge mit überschüssigem Theobromin wurde absichtlich auf 3 Tage erhöht, weil R. **Maly** und R. **Andreasch**[1]) gefunden hatten, dass das naheverwandte Koffein durch Alkalien schon bei Zimmertemperatur allmählich unter Bildung einer starken Säure (Koffeidinkarbonsäure) zersetzt wird. Wenn diese Autoren auch eine ähnliche Zersetzung beim Theobromin nicht nachweisen konnten[2]), so schien es doch im Interesse der obigen Zahlenangaben geboten, auch durch diese für Zersetzungsvorgänge sehr empfindlichen Löslichkeitsversuche den Beweis für die Unveränderlichkeit des Theobromins zu erbringen. Zwischen den nach ein- und dreitägiger Rotationszeit angestellten Löslichkeitszahlen ist ein Unterschied nicht vorhanden. Von denselben Forschern ist auch das Natriumsalz des Theobromins, wenn auch nicht in reinem Zustande, dargestellt worden; dasselbe reagierte in wässriger Lösung, wie auch aus obigen Löslichkeitsversuchen hervorgeht, stark alkalisch[1]).

---

[1]) Monatshefte für Chemie 4, 370 (1884).

[2]) ibid. S. 379.

5. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in wässriger Lösung.

Versuchsanordnung. Der Widerstand, welchen ein in wässriger Lösung befindlicher Elektrolyt dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegensetzt, oder dessen reciproker Wert, die elektrische Leitfähigkeit, hängt bei gleichbleibender Temperatur von der Konzentration der Ionen und von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten ab. Kennt man die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, so lässt sich bei binären Elektrolyten, d. h. solchen Stoffen, die in zwei Ionen zerfallen, fast stets die Konzentration der Ionen oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Anteil der gelösten Substanz, welcher in Ionen zerfallen ist, der sogenannte elektrolytische Dissociationsgrad annähernd berechnen. Wenn auch theoretisch die Möglichkeit besteht, dass das Theobromin in vier oder sogar fünf Ionen zerfallen kann und demgemäss streng genommen einen quartären oder quintären Elektrolyten darstellt, und infolgedessen die elektrischen Leitfähigkeitszahlen verschiedene Deutung zulassen, so gewähren sie uns doch, wie unten gezeigt werden wird, für die Beurteilung der Vorgänge bei der elektrolytischen Dissociation wertvolle Anhaltspunkte. Auch zur Aufklärung der Konstitution der Theobrominsalzlösungen trägt die Kenntnis ihrer elektrischen Leitfähigkeit wesentlich bei.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah ausschliesslich nach der Wechselstrommethode F. Kohlrausch's in der von W. Ostwald angegebenen Form[2]). Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein Gefäss nach S. Arrhenius, welches die Annehmlichkeit bietet, dass in ihm die Verdünnungen der Lösungen hergestellt werden können, wodurch mancherlei Fehlerquellen ausgeschlossen werden. Zur Platinierung der Elektroden wurde eine ca. 3 prozentige wässrige Lösung des käuflichen Platinchlorids mit einem Zusatz von ca. $^1/_{40}$% Bleiacetat benutzt, wie dies von Lummer und Kurlbaum vorgeschlagen worden ist. Die elektrische Leitfähigkeit wurde zum Teil nicht nur bei der Versuchstemperatur 18°, sondern auch bei 25° ermittelt, um einen direkten Vergleich mit den von W. Ostwald und seinen Schülern bei dieser Temperatur bestimmten Leitfähigkeitszahlen ähnlicher Stoffe zu ermöglichen. Als Einheit ist, wie schon oben bemerkt wurde, das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Die Konzentration der Lösungen v giebt die Zahl der Liter an, in denen 1 Mol der Substanz gelöst ist.

---

[1]) Brissemoret hat in einer Abhandlung: Ueber die Löslichkeit des Theobromins in den wässerigen Lösungen der Salze von alkalischer Reaktion (J. Pharm. Chim. [6] 7, 176—78, vergl. Chem. Zentralblatt 1898, Bd. I, 780) Löslichkeitsversuche mit Theobromin in wässrigen Lösungen von Natriumkarbonat, Natriumborat, Alkalisilikaten und besonders tertiärem Natriumphosphat beschrieben. Wegen der dabei auftretenden komplizierten Gleichgewichte haben diese Versuche vorläufig nur qualitativen Charakter.

[2]) Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1893, S. 265 ff.

Leitfähigkeitsversuche.

8. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Theobrominlösungen. Hierzu wurden die Lösungen von den 4 Versuchen der 2. und 3. Versuchsreihe benutzt, welche nach dem Absetzenlassen direkt in die Leitfähigkeitsgefässe pipettiert wurden. Das zur Herstellung dieser Lösung benutzte Wasser besass eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $1{,}0 \cdot 10^{-6}$. Infolgedessen hätte für die molekulare Leitfähigkeit der gesättigten ca. 600 litrigen Lösung eine Korrektur von 0,6 Einheiten in Abzug gebracht werden müssen. Um aber den Einfluss der Luft bezw. der Gefässwände beim Rotieren und bei den übrigen Manipulationen, welchen die Lösungen bei ihrer Herstellung ausgesetzt waren, auf die elektrische Leitfähigkeit so reinen Wassers kennen zu lernen, behandelte ich dasselbe Wasser in einem blinden Versuch in derselben Weise, wie dies bei der Herstellung der Lösungen geschah. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit sank auf durchschnittlich $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ und demgemäss war eine Korrektur von 1,2 von der molekularen Leitfähigkeit abzuziehen. Die weiteren Verdünnungen wurden mit Wasser ausgeführt, dessen spezifische Leitfähigkeit $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ betrug.

1. Versuch.

Wässerige Theobrominlösung nach 1 tägiger Rotation.

(Versuch 1 der 2. Versuchsreihe.) Temperatur 18°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
601,3	2,2	1,2	1,0
1202,6	3,3	1,9	1,4
2405,2	5,7	3,2	2,5

2. Versuch.

Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
601,3	3,1	1,4	1,7
1202,6	4,4	2,2	2,2
2405,2	6,9	3,7	3,2

3. Versuch.

Wässrige Theobrominlösung nach 3tägiger Rotation. (Versuch 2 der 2. Versuchsreihe). Temperatur 18°.

Anzahl d Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
590,2	2,1	1,2	0,9
1180,4	3,0	1,9	1,1
2360,4	4,8	3,2	1,6

4. Versuch.

Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
590,2	2,7	1,4	1,3
1180,4	3,8	2,2	1,6
2360,4	6,3	3,7	2,6

5. Versuch.

Wässrige Theobrominlösung nach 2tägiger Rotation. (Versuch 1 der 3. Versuchsreihe). Temperatur 18°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
588	2,1	1,2	0,9
1176	3,0	1,9	1,1
2352	5,1	3,2	1,9

6. Versuch.

Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
588	2,3	1,4	0,9
1176	3,4	2,2	1,2
2352	5,6	3,7	1,9

7. Versuch.

Wässrige Theobrominlösung nach 4tägiger Rotation.

(Versuch 2 der 3. Versuchsreihe). Temperatur 18°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
587	2,0	1,2	0,8
1174	3,1	1,9	1,2
2348	5,5	3,2	2,3

8. Versuch.

Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene molekulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Verdünnung benutzte Wasser	Korrigierte molekulare elektrische Leitfähigkeit
587	2,4	1,4	1,0
1174	3,7	2,2	1,5
2348	6,4	3,7	2,7

Obwohl die molekulare Leitfähigkeit des Theobromins in wässriger Lösung ausserordentlich gering ist und infolgedessen durch zufällige geringe Verunreinigungen erhebliche Abweichungen veranlasst werden können, stimmen doch die Einzelbeobachtungen befriedigend überein. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die gefundenen Werte. Für die gesättigten Lösungen wurde der Durchschnittsgehalt von 1 Mol in 591,4 Litern Lösung zu Grunde gelegt.

Uebersichtstabelle über die in den Versuchen 1—8 gefundenen molekularen elektrischen Leitfähigkeiten wässriger Theobrominlösungen bei 18° und 25°, nach Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers.

	1 Mol = 180,2 g Theobromin sind gelöst in:		
	591,4 Litern	1182,8 Litern	2365,6 Litern
	Temperatur 18°.		
1. Versuch . . .	1,0	1,4	2,5
3. „ . . .	0,9	1,1	1,6
5. „ . . .	0,9	1,1	1,9
7. „ . . .	0,8	1,2	2,3
Mittel:	0,9	1,2	2,1
	Temperatur 25°.		
2. Versuch . . .	1,7	2,2	3,2
4. „ . . .	1,3	1,6	2,6
6. „ . . .	0,9	1,2	1,9
8. „ . . .	1,0	1,5	2,7
Mittel:	1,2	1,6	2,6

Aus den Löslichkeitsverhältnissen des Theobromins in wässriger Salzsäure und Natronlauge ging hervor, dass die Salze dieses Stoffes mit den Säuren sehr viel weitergehend hydrolysiert sind, als diejenigen mit den Basen. Die saure Natur des Theobromins ist also bedeutend mehr ausgeprägt wie die basische, und die saure Dissociation in positive Wasserstoff-Ionen und negative Theobromin-Ionen überwiegt in wässriger Lösung bei weitem über die basische Dissociation in negative Hydroxyl-Ionen und positive Theobromin-Ionen. Da ferner nach der Dissociationsgleichung des Wassers (6): $c \cdot e = k_8$ die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) in demselben Maſse abnehmen muss, wie diejenige der Wasserstoff-Ionen (e) zunimmt, so müssen wir annehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit des Theobromins in wässriger Lösung im wesentlichen durch die positiven Wasserstoff-Ionen und negativen Theobromin-Ionen bewirkt wird. Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, dass die Wasserstoff-Ionen bedeutend schneller wandern wie die Hydroxyl-Ionen. In welcher Weise sich die eventuell gebildeten Theobromin-Zwitterionen an der Stromleitung beteiligen, ist zur Zeit nicht mit Sicherheit bekannt, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass sie an derselben gar nicht teilnehmen und sich dem elektrischen Strom gegenüber wie elektrisch neutrale Molekeln verhalten, da sie gleichzeitig positiv und negativ geladen sind[1]). Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse finden wir, dass sich das Theobromin in wässriger Lösung im wesentlichen wie ein binärer Elektrolyt verhält, auf den wir die für solche Stoffe geltenden Gesetzmässigkeiten anwenden können.

6. Berechnung der Dissociationskonstanten für die saure elektrolytische Dissociation des Theobromins.

Vor allem ist es wichtig, den elektrolytischen Dissociationsgrad des Theobromins in wässriger Lösung festzustellen, d. h. den Anteil des in Lösung befindlichen Theobromins, der nach der Dissociationsgleichung (2):

$$\mathrm{C_7H_9N_4O_2 \cdot OH} \rightleftarrows \overset{-}{\mathrm{C_7H_8N_4O_2 \cdot OH}} + \overset{+}{\mathrm{H}}$$

Nichtdissociierte Theobromin-molekel	Negatives Theobromin-Ion	Positives Wasserstoff-Ion

in negative Theobromin-Ionen und positive Wasserstoff-Ionen zerfällt. Die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt, wie schon oben bemerkt wurde, von der Konzentration der Ionen und von deren Wanderungsgeschwindigkeiten ab. Da wir die erstgenannte Grösse für verschiedene Verdünnungen bestimmt haben und die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Ions bekannt ist, brauchen wir nur noch die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Theobromin-Ions zu ermitteln, um die Konzentration der Ionen d. h. den elektrolytischen Dissociationsgrad berechnen zu können.

Der Dissociationsgrad ist aber eine Funktion der Konzentration der Lösung und nimmt im allgemeinen zu, je verdünnter dieselbe wird, und man müsste eine sehr grosse Anzahl von Leitfähigkeitsbestimmungen ausführen, um für alle Konzentrationen einen annähernd richtigen Wert zu erhalten. Wie indessen W. Ostwald gezeigt hat[2]), lässt sich für schwach dissociierte binäre Elektrolyte aus deren elektrischer Leitfähigkeit in wässriger Lösung eine von der jeweiligen Konzentration derselben unabhängige „Dissociationskonstante“ berechnen, und es genügen nur wenige Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen, ja, streng genommen, nur eine einzige, um ein richtiges Bild vom Dissociationsverlauf durch alle Konzentrationen hindurch zu erhalten. Die betreffende Gleichung, auf deren Begründung hier nicht weiter eingegangen werden kann, lautet:

---

[1]) Vergl. M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., Leipzig 1900, S. 62.

[2]) W. Ostwald, Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 270 (1888).

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)v} = k. \quad (14)$$

In dieser Gleichung bedeutet k die Dissociationskonstante, μ_v die molekulare, elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bei einer beliebig zu wählenden Konzentration, v die Anzahl der Liter der Lösung, welche 1 Mol des Elektrolyten gelöst enthält und μ_∞ die molekulare Leitfähigkeit desselben Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung. Dieses μ_∞ lässt sich nur in sehr wenigen Fällen durch direkte Messung bestimmen. Da sich dieser Wert additiv aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen zusammensetzt und diese mit genügender Genauigkeit ermittelt werden können, wird er praktisch stets aus diesen berechnet. Die Dissociationskonstante bietet den grossen Vorteil, dass man mit Hülfe derselben das Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ d. h. den Dissociationsgrad des Elektrolyten für jede beliebige Konzentration der Lösung berechnen kann. Diese Beziehung wird ohne weiteres klar, wenn wir die obige Gleichung in folgender Weise umformen:

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)v} = k.$$

Ist die Dissociationskonstante k bekannt, und bezeichnen wir den jeweiligen Dissociationsgrad $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, welcher in der Regel mit zunehmender Verdünnung wächst, mit m, so erhalten wir die einfache quadratische Gleichung:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k. \quad (15)$$

Multipliziert man den Wert von m mit 100, so erhält man den Dissociationsgrad, d. h. den in Ionen zerfallenen Anteil des in Lösung befindlichen Stoffes, direkt in Prozenten.

Da der Dissociationsgrad einer Säure oder Base das allein richtige Mafs für ihre „Stärke“ oder ihre chemische Reaktionsfähigkeit ist, hat man die Dissociationskonstante auch mit dem Namen „Affinitätskonstante“ oder „Affinitätsgrösse“ belegt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Bestimmung dieser Grösse für das Verhalten des Theobromins und seiner Salze in wässriger Lösung von grosser Bedeutung ist. Nach den oben angestellten theoretischen Erörterungen haben wir beim Theobromin drei elektrolytische Dissociationsvorgänge zu unterscheiden: eine saure, eine basische Dissociation und eine solche in Zwitterionen einerseits und Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen andererseits. Jedem dieser Dissociationsvorgänge entsprach eine Dissociationskonstante, welche durch die Buchstaben k_1, k_2 und k_4 in den Gleichungen (4), (5) und (8) dargestellt wurden. Wie wir ferner gesehen haben, kam für die elektrische Leitfähigkeit im wesentlichen nur die saure Dissociation in Betracht und infolgedessen können wir mit Hülfe derselben nur deren Dissociationskonstante ermitteln. In der Gleichung (14) ist uns der Wert μ_v, d. h. die molekulare Leitfähigkeit für die drei Verdünnungen 591,4, 1182,8 und 2365,6 *l* bekannt und wir haben nur noch μ_∞, die molekulare Leitfähigkeit des Theobromins bei unendlicher Verdünnung aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff-Ions und des negativen Theobromin-Ions, zu berechnen. Erstere beträgt nach F. **Kohlrausch**[1]) bei 18° 318. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen, welche sich aus mehr als 12 Atomen zusammensetzen, hängt, wie W. **Ostwald** nachgewiesen hat[2]), fast nur von deren Anzahl ab, und kann aus der Wanderungsgeschwindigkeit eines anderen Anions mit hinreichender Sicherheit abgeleitet werden. In der schon mehrfach erwähnten Abhandlung: Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen (**Hoppe-Seyler's** Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 31, S. 38) haben **His** und ich die Wanderungsgeschwindigkeit des primären Harnsäure-Ions ($C_5H_3N_4O_3$-Ions), welches 15 Atome enthält, aus der elektrischen Leitfähigkeit des primären harnsauren Natriums und Kaliums bestimmt und bei 18° = 21 gefunden. Nach den von W. **Ostwald** gegebenen Regeln[3]) für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen können wir die Wanderungsgeschwindigkeit des 22 Atome enthaltenden negativen Theobromin-Ions ($C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$-Ions) bei $18^0 = 17$ setzen, und der Wert μ_∞ wird demnach $318 + 17 = 335$. Setzen wir diese Zahl für μ_∞ in Gleichung (14) ein, so erhalten wir für die saure Dissociationskonstante k des Theobromins bei den einzelnen Verdünnungen die in folgender Tabelle angegebenen Werte.

---

[1]) F. **Kohlrausch** u. L. **Holborn**, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 200.

[2]) W. **Ostwald**, Ueber die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. Zeitschrift für physikal. Chemie 2, 850 (1888).

[3]) W. **Ostwald**, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig 1893. S. 277.

Die Dissociationskonstanten für die saure Dissociation des Theobromins bei verschiedener Verdünnung.

$\mu_\infty = 335$ bei 18^0

v = Anzahl der Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	μ_v = Molekulare elektrische Leitfähigkeit bei der Verdünnung v	k = gesuchte Dissociationskonstante
591,4 Liter	0,9	0,0000000123
1182,8 „	1,2	0,0000000109
2365,6 „	2,1	0,0000000167
	Mittel:	0,0000000133

Obwohl die Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeiten wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit innerhalb gewisser Grenzen schwanken müssen, scheinen doch die hier benutzten Mittelwerte eine verhältnismässig grosse Genauigkeit beanspruchen zu können, da die aus ihnen berechneten Dissociationskonstanten recht befriedigend mit einander übereinstimmen. Die Dissociationskonstante k für die saure Dissociation des Theobromins beträgt demnach im Mittel 0,0000000133 und der in der physikalischen Chemie gebräuchliche hundertfache Wert K = 0,00000133. Diese Konstante stimmt ungefähr mit denjenigen verschiedener substitutierten Phenole überein. So fand R. Bader[1]) für das o-Kresol k = 0,0000042, das m-Kresol K = 0,0000017, das p-Kresol K = 0,0000011, das p-Chlorphenol K = 0,0000021 und das m-Nitrophenol K = 0,0000089. Dagegen ist sie etwa hundertmal schwächer wie diejenige der Harnsäure, für welche His und Paul K = 0,000151 fanden[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 6, 289 (1890).

[2]) l. c. S. 38.

Berechnung des Dissociationsgrades in der gesättigten wässrigen Lösung.

Schliesslich wollen wir zur Berechnung des Dissociationsgrades des Theobromins in wässriger Lösung übergehen. Derselbe kann, wie schon oben bemerkt wurde, aus der Dissociationskonstanten für jede Verdünnung nach Gleichung (15) $\frac{m^2}{(1-m)\,v} = k$ berechnet werden. Für unsere Zwecke kommt hauptsächlich der Dissociationsgrad in der gesättigten Lösung in Betracht. Setzen wir in dieser Gleichung $k = 0{,}0000000133$ und $v = 591{,}4$, so erhalten wir für den Dissociationsgrad $m = \frac{k\,v}{2}\left(2\sqrt{\frac{1}{k\,v}+\frac{1}{4}}-1\right) = 0{,}0028$ und für dessen hundertfachen Wert, welcher den Dissociationsgrad direkt in Prozenten des in Lösung befindlichen Stoffes angiebt: 0,28. Zu demselben Wert müssen wir auch gelangen, wenn wir die molekulare Leitfähigkeit der gesättigten Lösung zu Hilfe nehmen, welche im Mittel 0,9 beträgt. Da der Dissociationsgrad bei einer beliebigen Verdünnung v durch den Quotienten $\frac{\mu v}{\mu \infty}$ dargestellt wird, erhalten wir für die gesättigte Lösung $m = \frac{0.9}{335} = 0{,}0027$ und $100\,m = 0{,}27$, also einen mit der oben gefundenen Zahl 0,28 genügend übereinstimmenden Wert. Ich werde die Zahl 0,27 den weiteren Berechnungen zu Grunde legen, da sie aus den unmittelbaren Messungen berechnet worden ist. Von den in 1 Liter der bei 18° gesättigten wässrigen Lösung enthaltenen 0,001690 Mol Theobromin sind demnach 0,27% elektrolytisch dissociiert, so dass die Konzentration der nichtdissociierten Molekeln 0,001685 Mol und die der negativen Theobromin-Ionen und Wasserstoff-Ionen je 0,00000454 Mol beträgt.

(Fortsetzung folgt.)

7. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in wässriger Salzsäure.

Während uns die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Theobrominlösungen in Verbindung mit den Löslichkeitsversuchen Aufschluss über die Dissociationsverhältnisse gab und eine zahlenmässige Feststellung derselben ermöglichte, können wir mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen in wässriger Salzsäure und Natronlauge einen Einblick in die Konstitution derselben und in die Salzbildung des Theobromins überhaupt gewinnen. Ausserdem gewährt sie uns ein Hilfsmittel die in den letzten Abschnitten gezogenen Schlussfolgerungen zu prüfen. Bei sämtlichen Bestimmungen kamen die Lösungen von den entsprechenden Löslichkeitsversuchen zur Verwendung. Die durch Absitzenlassen geklärten Flüssigkeiten wurden direkt in die Leitfähigkeitsgefässe pipettiert. Die Verdünnungen werden mit reinem kohlensäurefreiem Wasser von der durchschnittlichen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ vorgenommen. Ferner wurde die Leitfähigkeit der zur Herstellung der Lösungen dienenden Salzsäure und Natronlauge nebst deren Verdünnungen bestimmt. Obwohl die Messungen an der Salzsäure und Natronlauge schon mehrfach von zuverlässigen Beobachtern ausgeführt worden sind, hielt ich eine Wiederholung besonders deshalb für wichtig, weil gerade die Leitfähigkeit der starken Säuren und Basen durch geringe Verunreinigungen und die Beschaffenheit des zur Verdünnung benutzten Wassers beeinflusst wird. Meine Messungen stimmen übrigens mit denen von F. Kohlrausch vorzüglich überein.[1])

9. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen des Theobromins in wässriger Salzsäure.

1. Versuch.

Lösungen des Theobromins in normaler = 1litriger wässriger Salzsäure. Lösung 1 nach eintägiger Rotation (Versuch 1 der 4. Versuchsreihe). Lösung 2 nach dreitägiger Rotation (Versuch 2 der 4. Versuchsreihe). Die Lösungen wurden im Verhältnis der Potenzen von 2 mit Wasser verdünnt. In der letzten Rubrik findet sich zum Vergleich die elektrische Leitfähigkeit der reinen zur Herstellung der Lösung benutzten Salzsäure. Temperatur 18⁰.

---

[1]) Vergl. F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 160.

Anzahl der Liter Lösung, in denen 1 Mol = 36,5 g HCl enthalten ist	Molekulare elektrische Leitfähigkeit der 1. Lösung	2. Lösung	reinen Salzsäure
1 Liter (An Theobromin gesättigt)	293,6	295,5	301,7
2 Liter	321,8	322,7	326,6
4 „	338,5	339,3	341,3
8 „	347,0	347,4	350,3
16 „	354,5	355,0	357,9

2. Versuch.

Lösungen des Theobromins in $^1/_4$ normaler = 4 litriger wässriger Salzsäure. Lösung 1 nach eintägiger Rotation (Versuch 1 der 5. Versuchsreihe). Lösung 2 nach zweitägiger Rotation (Versuch 2 der 5. Versuchsreihe). Im übrigen wie beim 1. Versuch. Temperatur 18°.

Anzahl der Liter Lösung, in denen 1 Mol = 36,5 g HCl enthalten ist	Molekulare elektrische Leitfähigkeit der 1. Lösung	2. Lösung	reinen Salzsäure
4 Liter (An Theobromin gesättigt)	336,5	336,9	340,2
8 Liter	347,3	348,0	351,3
16 „	355,0	354,6	358,2
32 „	360,1	361,2	363,5
64 „	364,6	365,4	367,6

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass das Theobromin die elektrische Leitfähigkeit der Salzsäure nur sehr wenig zu vermindern vermag. Daraus folgt, was mit der geringen Löslichkeitsvermehrung in der Salzsäure gegenüber reinem Wasser im vollen Einklange steht, dass die basische Dissociation des Theobromins in negative Hydroxyl-Ionen und positive Theobromin-Ionen nur sehr gering sein kann. Wäre das Theobromin eine starke Base, so würden durch das Zusammentreten seiner Hydroxyl-Ionen mit den Wasserstoff-Ionen der Salzsäure zu nichtdissociierten Wassermolekeln die so ausserordentlich schnell wandernden Wasserstoff-Ionen verschwinden und die ca. 18 mal langsamer wandernden Theobromin-Ionen an ihre Stelle treten, und die Folge davon würde sein, dass die elektrische Leitfähigkeit auf den 5ten bis 6ten Teil herabginge. Schon durch eine so schwache Base wie das Anilin wird die Leitfähigkeit der Salzsäure in 512 litriger Lösung von 380 auf ca. 130, also auf ca. den 3. Teil, durch das Betaïn, welches analog dem Theobromin ein amphoterer Elektrolyt ist, bei derselben Konzentration von 380 auf ca. 360, also um ca. 5% herabgesetzt[1]), während die Verminderung durch das Theobromin in einer gleichlitrigen Lösung nach Analogie der in Versuch 1 und 2 festgestellten Unterschiede 1 Prozent unter keinen Umständen überschreiten würde. Es ist notwendig, zum Vergleich eine so schwache Konzentration heranzuziehen, weil die Löslichkeit des Theobromins bei 591,4 Liter liegt und das gesamte infolge der Hydrolyse vorhandene nichtdissociierte Theobromin in Lösung bleiben muss. Das Theobromin ist demnach eine bedeutend schwächere Base wie das Anilin, dessen salzsaures Salz in 512 litriger wässriger Lösung schon zu 10,4% hydrolysiert ist und auch noch schwächer wie das Betaïn, dessen salzsaures Salz bei derselben Konzentration zu 90,6% hydrolysiert ist. Die für die Löslichkeit des Theobromins in wässriger Salzsäure gefundenen Werte (vgl. 4. Versuchsreihe) können wir dazu benutzen, die Konstitution dieser Lösungen zahlenmässig festzustellen. In 1 Liter normaler = 1 litriger Salzsäure löst sich 0,8300 g = 0,00461 Mol. Theobromin, wovon in einer gesättigten Lösung, wie oben festgestellt wurde, 0,00169 Mol auf nichtdissociierte Theobrominmolekeln entfallen. Es bleiben demnach für die positiven Theobromin-Ionen ($C_7H_9N_4O_2$-Ionen) 0,00292 Mol übrig, d. h. in der bisher üblichen Auffassung: nur 2,9 Promille der normalen Salzsäure sind durch das Sättigen mit Theobromin in salzsaures Theobromin verwandelt worden. In der $^1/_4$ normalen = 4 litrigen Salzsäure lösen sich 0,00261 Mol Theobromin, nach Abzug der 0,00169 Mol nichtdissociierter Molekeln bleiben 0,00092 Mol positiver Theobromin-Ionen, sodass nur 3,7 Promille der ¼ normalen Salzsäure durch das Sättigen mit Theobromin in salzsaures Salz verwandelt werden. Hierbei ist zu betonen, dass entgegen der bisherigen Anschauungsweise, nicht das gesamte in Lösung befindliche Theobromin in salzsaures Salz übergegangen, sondern ein nur vom Gesamtvolum, nicht aber von der Konzentration der Säure abhängiger Betrag als (im Liter 0,001685 Mol) unverändertes (nichtdissociiertes) Theobromin in der Lösung enthalten ist.

Dieses Verhalten des Theobromins in salzsaurer Lösung stimmt auch mit den Angaben von Ernst Schmidt[2]) und Heinrich Pressler überein, welche festes salzsaures Theobromin von der Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$ durch Auflösen von Theobromin unter Anwendung mässiger Wärme in konzentrierter Salzsäure und Krystallisation über Aetzkalk darstellten. Das Salz zersetzte sich schon beim Zusammenbringen mit Wasser mehr oder weniger vollständig in Säure und Base.

---

[1]) G. Bredig, Ueber die Affinitätsgrössen der Basen. Zeitschr. für physikal. Chemie 13, 322 ff. (1894). Diese Zahlen beziehen sich auf reciproke Siemenseinheiten und auf die Temperatur 25°, was selbstverständlich für eine prozentuale Berechnung ohne Einfluss ist.

[2]) Ernst Schmidt und Heinrich Pressler, Zur Kenntnis des Theobromins, Annalen der Chemie 217, 289 (1883).

8. Berechnung der Dissociationskonstanten für die basische elektrolytische Dissociation des Theobromins.

Schliesslich wollen wir einen Versuch machen aus den Löslichkeitsverhältnissen des Theobromins in 1 litriger und 4 litriger Salzsäure und unter Zuhilfenahme der bei den theoretischen Betrachtungen gewonnenen Resultate die Dissociations- oder Affinitätskonstante für die basische Dissociation des Theobromins zu berechnen. Vergegenwärtigen wir uns das Schema 2 und erinnern wir uns der Gleichung (10) $\frac{b}{h} = \frac{k_1 \cdot a}{k_8}$ in welcher b die Konzentration der positiven Theobromin-Ionen, h diejenige der in der Lösung enthaltenen Wasserstoff-Ionen und a die der nichtdissociierten Theobrominmolekeln bedeutete, während k_1 die gesuchte Dissociationskonstante für die basische Dissociation des Theobromins und k_8 die des Wassers darstellt, so finden wir, dass uns durch die Löslichkeitsversuche die Möglichkeit gegeben ist, die Gleichung nach k_1 aufzulösen. In der mit 1 litriger Salzsäure hergestellten Lösung ist $a = 0{,}00169$ Mol, $b = 0{,}00292$ und $k_8 = (0{,}8 \cdot 10^{-7})^2$. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen h können wir mit einer für den vorliegenden Zweck vollkommen genügenden Genauigkeit aus der elektrischen Leitfähigkeit der 1 litrigen Salzsäure berechnen, wobei wir die Annahme machen, dass die elektrische Leitfähigkeit dem Dissociationsgrad dieses binären Elektrolyten proportional ist. Nach F. Kohlrausch beträgt die molekulare elektrische Leitfähigkeit der normalen = 1 litrigen wässrigen Salzsäure bei 18° 301[1]) und diejenige bei unendlicher Verdünnung, welche sich additiv aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff-Ions = 318 und des Chlor-Ions = 66 zusammensetzt, = 384[2]). Da die Dissociation der Salzsäure bei unendlicher Verdünnung praktisch als vollständig angesehen, der Dissociationsgrad also = 1 gesetzt werden kann, beträgt derjenige in 1 litriger Lösung $\frac{301}{384} = 0{,}78$, oder mit anderen Worten in einer einlitrigen Lösung ist die Salzsäure zu 78% in positive Wasserstoff-Ionen und negative Chlor-Ionen dissociiert. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen beträgt demnach, da durch das gelöste Theobromin nur ca. 0,003 Mol in neutrale Wassermolekeln übergeführt worden sind, in unserer Lösung ca. 0,78. Setzen wir die Zahlenwerte in die obige Gleichung ein, so erhalten wir für

---

[1]) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 160.

[2]) ibid. S. 200.

$$k_1 = \frac{b \cdot k_8}{h \cdot a} = \frac{0{,}00292 \cdot 0{,}64 \cdot 10^{-14}}{0{,}78 \cdot 0{,}00169} = 0{,}0_{18}14 \text{ oder } 14 \cdot 10^{-15}$$

In der mit 4 litriger Salzsäure hergestellten Lösung ist $a = 0{,}00169$, $b = 0{,}00092$, $h = \frac{351}{384} = 0{,}91$ und k_8 wiederum $(0{,}8 \cdot 10^{-7})^2$. Unter Benutzung dieser Zahlen erhält man $k_1 = 0{,}0_{18}11$ oder $11 \cdot 10^{-15}$, also einen mit der ersten Berechnung überraschend gut übereinstimmenden Wert. **Als Mittelwert für die Dissociationskonstante der basischen Dissociation des Theobromins haben wir demnach anzunehmen $k = 13 \cdot 10^{-15}$ oder den in der physikalischen Chemie gebräuchlichen hundertfachen Wert $K = 13 \cdot 10^{-18}$.**

Die Konstante des Anilins bestimmte G. Bredig 1) $K = 11 \cdot 10^{-9}$, wobei er die elektrische Leitfähigkeit der freien Base zu Grunde legte. Aus der von demselben Autor gemessenen Hydrolyse des salzsauren Anilins 2) berechnet sich in befriedigender Uebereinstimmung $K = 57 \cdot 10^{-9}$, wenn das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen im Wasser bei 25° zu $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ angenommen wird. 3) Das Theobromin ist demnach eine zehn- bis vierzigtausendmal schwächere Base wie das Anilin. Für die basische Dissociation des Betaïns erhält man auf Grund der von G. Bredig ermittelten Hydrolyse des Chlorhydrates $K = 0{,}88 \cdot 10^{-12}$, also einen ca. 60 mal grösseren Wert wie beim Theobromin. Die Chlorhydrate der amphoteren Elektrolyte Glykokoll und Sarkosin sind in wässriger Lösung weniger hydrolysiert wie die des Betaïns und sind infolgedessen stärkere Säuren als dieses. 4)

9. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in wässriger Natronlauge.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in wässriger Salzsäure.

---

1) G. Bredig, Die Dissociation des Wassers. Zeitschr. für physikal. Chemie 11, 830 (1893).

2) G. Bredig, Ueber die Affinitätsgrössen der Basen. Zeitschr. für physikal. Chemie 13, 322 (1894).

3) W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Aufl. Stuttgart 1898. S. 476.

4) G. Bredig und K. Winkelblech, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze. Zeitschrift für Elektrochemie 6, 35 (1899).

10. **Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in $^1/_4$ normaler = 4 litriger wässriger Natronlauge.** Lösung 1 nach eintägiger Rotation (Versuch 1 der 6. Versuchsreihe). Lösung 2 nach dreitägiger Rotation (Versuch 2 der 6. Versuchsreihe. Die Lösungen wurden im Verhältnis der Potenzen von 2 mit Wasser verdünnt. In der letzten Rubrik findet sich zum Vergleich die elektrische Leitfähigkeit der reinen zur Herstellung der Lösung benutzten Natronlauge. Temperatur 18°.

Anzahl der Liter Lösung, in denen 1 Mol = 40,0 g NaOH enthalten ist	Molekulare elektrische Leitfähigkeit der		
	1. Lösung	2. Lösung	reinen Natronlauge
4 Liter (An Theobromin gesättigt)	44,7	44,3	177,9
8 Liter	51,0	50,9	185,9
16 „	56,3	56,2	191,7
32 „	60,7	60,6	194,0

Durch das Auflösen des Theobromins in der Natronlauge wird deren molekulare elektrische Leitfähigkeit von 177,9 auf 44,5 also genau auf den vierten Teil herabgesetzt. Diese Leitfähigkeitsverminderung wird dadurch veranlasst, dass die schnell wandernden OH-Ionen der Natronlauge mit den H-Ionen des Theobromins zu nicht dissociierten Wassermolekeln zusammentreten und durch die sehr langsam wandernden negativen Theobromin-Ionen ($C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$-Ionen) ersetzt werden. Das Verhältnis der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten ist 174 : 17, also gross genug, um diese bedeutende Leitfähigkeitsverminderung zu erklären. Letztere würde noch ein wenig grösser sein, wenn das Theobrominnatrium nicht etwas hydrolysiert wäre und infolgedessen auch die mit Theobromin gesättigte Lösung noch Hydroxyl-Ionen enthielte. Leider lässt sich der Grad der Hydrolyse auch nicht mit annähernder Wahrscheinlichkeit aus den oben mitgeteilten Löslichkeits- und Leitfähigkeitsversuchen mit Natronlauge ermitteln und mit dem aus der sauren Dissociationskonstanten berechneten vergleichen, da die Natronlauge, auch wenn sie noch so sorgfältig aus metallischem Natrium bei Ausschluss der Kohlensäure der Luft dargestellt wurde, durch das Einpipettieren, Rotierenlassen und Filtrieren trotz aller Vorsichtsmaſsregeln genügend Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, um die Resultate für diesen Zweck unbrauchbar zu machen. Ein Gehalt von wenigen Promille Kohlensäure reicht dazu vollständig hin. Ueber eine Versuchsanordnung, bei welcher dieser Uebelstand vermieden wird, und über die damit erhaltenen Resultate soll später berichtet werden.

Für die hier beabsichtigte Charakterisierung des Theobromins als Säure reichen die oben mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen des Theobromins in verdünnter Natronlauge und die mit den so erhaltenen Lösungen angestellten elektrischen Leitfähigkeitsversuche vollkommen hin. Unter Hinweis auf die durch die Aufnahme von Kohlensäure veranlasste Fehlerquelle, welche natürlich im vorliegenden Falle weniger in Betracht kommt, setzen sich die beiden oben beschriebenen Lösungen des Theobromins in verdünnter wässriger Natronlauge folgendermafsen zusammen. In 1 *l* einer ¼ normalen = 4 litrigen Natronlauge lösen sich 43,61 g = 0,2419 Mol Theobromin, von diesem kommen 0,00169 Mol auf nichtdissociierte Theobrominmolekeln und 0,2402 Mol auf die positiven Theobromin-Ionen und das nichtdissociierte Theobrominnatrium. Da in 1 *l* 4 litriger Natronlauge 0,2500 Mol Natriumhydroxyd enthalten sind, beträgt der Ueberschuss desselben 0,0098 Mol. In der mit ¹/₁₀ normaler = 10 litrigen Natronlauge hergestellten Lösung beträgt der Ueberschuss 0,1000 — (0,0974 — 0,00169) = 0,0043 Mol Natriumhydroxyd pro Liter. Diese Werte können aus den oben dargelegten Gründen nur als Maximalwerte gelten. Auch hier sei darauf aufmerksam gemacht, dass, obgleich die Lösung alkalisch reagiert, doch nicht das gesamte in Lösung befindliche Theobromin in Theobrominnatrium übergegangen ist, sondern ein nur vom Gesamtvolum, nicht aber von der Konzentration der Natronlauge abhängiger Betrag (im Liter 0,001685 Mol) als unverändertes, d. h. nichtdissociiertes Theobromin in der Lösung enthalten ist.

Das Theobromin verhält sich also einmal wie eine ausserordentlich schwache Base, deren Dissociationskonstante ($K = 13 \cdot 10^{-13}$) noch ca. 60 mal schwächer ist als die des Betaïns, und das andere Mal wie eine schwache Säure, deren Dissociationskonstante ($K = 133 \cdot 10^{-8}$), obwohl an und für sich sehr klein, doch 1 Million Mal grösser ist, wie jene der basischen Dissociation. Da das Natriumsalz nur wenig hydrolytisch gespalten ist, während die Hydrolyse des Betaïnnatriums nach G. **Bredig** schon in 64 litriger Lösung ca. 99 Prozent beträgt,[1]) ist es eine bedeutend stärkere Säure als das Betaïn. Das Theobromin verhält sich also in Bezug auf die sauren und basischen Eigenschaften gerade umgekehrt wie das Letztere, und es bildet daher ein Gegenstück zu dem von G. **Bredig** und K. **Winkelblech** bei anderen amphoteren Elektrolyten beobachteten Falle, in welchem merkwürdigerweise die stärkere Säure auch die stärkere Base war.[1])

---

[1]) G. **Bredig** und K. **Winkelblech**, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze. Zeitschrift für Elektrochemie 6, 35 (1899).

III. Zusammenfassung.

Vorstehende Untersuchungen lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Das Theobromin und Koffein, welche sich in wässrigen Lösungen starken Säuren gegenüber wie schwache Basen und zu starken Basen wie schwache Säuren verhalten, gehören zu den amphoteren Elektrolyten. Als solche vermögen sie im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation sowohl negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen), wie auch positive Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) zu bilden. Ausserdem besteht die Möglichkeit, dass eine Molekel gleichzeitig negative OH-Ionen und positive H-Ionen abspaltet und ein mit einer positiven und einer negativen Ladung versehenes Zwitterion entsteht.

2. In einer gegebenen Menge wässriger Salzsäure löst sich soviel festes Theobromin bis der Quotient aus positiven Theobromin-Ionen und positiven Wasserstoff-Ionen einen bestimmten Wert erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Säure.

3. In einer gegebenen Menge wässriger Natronlauge löst sich so viel festes Theobromin bis der Quotient aus negativen Theobromin-Ionen und negativen Hydroxyl-Ionen einen bestimmten Wert erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Lauge.

4. Das Trocknen des mit Wasser benetzten Theobromins kann ohne wägbaren Verlust bei ca. 50° ausgeführt werden. Dasselbe ist nicht hygroskopisch.

5. Das Theobromin löst sich in Wasser von 18° im Verhältnis 1 : 3282 auf. In 1 Liter der gesättigten Lösung sind 0,3047 g = 0,00169 Mol oder in 591,4 Litern derselben ist ein Mol = 180,2 g Theobromin enthalten. — Das von Treumann nach der Victor Meyer'schen Methode bestimmte und bisher allgemein angenommene Löslichkeitsverhältnis 1 : 1600 ist um das Doppelte und das von Eminger ermittelte 1 : 736,5 über das Vierfache zu gross.

---

[1]) ibid.

6. In 1 Liter normaler = 1 litriger wässriger Salzsäure lösen sich bei 18° 0,8300 g = 0,00461 Mol und in 1 Liter ¼ normaler = 4litriger Salzsäure 0,4710 g = 0,00261 Mol Theobromin. Diese Löslichkeit ist wesentlich grösser als in reinem Wasser, aber nicht annähernd so gross, wie sie sein müsste (1,00169 bez. 0,25169 Mol), wenn vollkommene Salzbildung einträte. Nur 2,9 Promille der normalen und 3,7 Promille der ¼ normalen Salzsäure ist durch das Sättigen mit Theobromin in „salzsaures Salz“ verwandelt worden. Das salzsaure Salz ist demnach in wässriger Lösung ausserordentlich stark hydrolysiert.

7. In 1 Liter ¼ normaler = 4 litriger wässriger Natronlauge lösen sich bei 18° 43,61 g = 0,2419 Mol und in 1 Liter $^{1}/_{10}$ normaler = 10litriger Salzsäure 17,54 g = 0,0974 Mol Theobromin. Diese Löslichkeit ist im Gegensatz zu derjenigen in Salzsäure nur wenig geringer, als sie sein müsste (0,25169 bez. 0,10169 Mol), wenn eine vollkommene Salzbildung einträte. Das Theobrominnatrium ist in wässriger Lösung ebenfalls hydrolysiert, aber ganz bedeutend weniger wie das salzsaure Salz.

8. Innerhalb der Versuchsdauer (bis zu 3 Tage) wirkt weder normale Salzsäure noch ¼ normale Natronlauge bei 18° zersetzend auf Theobromin ein.

9. Die durchschnittliche molekulare elektrische Leitfähigkeit der gesättigten wässrigen Theobrominlösung beträgt bei 18° nach Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des zur Herstellung der Lösung benutzten Wassers 0,9. Sie wird nur durch die saure Dissociation des Theobromins bedingt.

10. Aus der elektrischen Leitfähigkeit in wässriger Lösung ergiebt sich die Dissociationskonstante für die saure Dissociation des Theobromins k_1 = 0,000 000 0 133 und deren hundertfacher Wert K_1 = 0,000 00 133. Sie entspricht ungefähr derjenigen substituierter Phenole und der Kresole, ist aber ca. 100 mal schwächer als die der Harnsäure.

11. Der aus der elektrischen Leitfähigkeit in wässriger Lösung berechnete Dissociationsgrad des Theobromins beträgt für die saure Dissociation 0,0027. Von den in 1 Liter der bei 18° gesättigten wässrigen Lösung enthaltenen 0,001690 Mol Theobromin sind demnach 0,27% elektrolytisch dissociiert, sodass die Konzentration der nichtdissociierten

Molekeln 0,001685 Mol und die der negativen Theobromin-Ionen und Wasserstoff-Ionen je 0,00000454 Mol beträgt.

12. Die elektrischen Leitfähigkeiten der gesättigten Theobrominlösungen in normaler = 1 litriger und ¼ normaler = 4 litriger Salzsäure sind nur ganz unbedeutend geringer als diejenigen der reinen Säuren (294,6 gegen 301,7 und 336,7 gegen 340,2). Diese geringe Leitfähigkeitsverminderung steht mit der geringen Löslichkeit des Theobromins in wässriger Salzsäure im vollen Einklang.

13. Aus der Hydrolyse des salzsauren Theobromins in wässriger Lösung ergiebt sich die Dissociationskonstante für die basische Dissociation desselben $k_2 = 13 \cdot 10^{-15}$ und deren hundertfacher Wert $K_2 = 13 \cdot 10^{-13}$. Das Theobromin ist demnach eine ca. 40000mal schwächere Base als das Anilin und noch ca. 60mal schwächer als das Betaïn, welches ebenfalls zu den amphoteren Elektrolyten gehört.

14. Die Dissociationskonstante der sauren Dissociation ist ca. 1 Million mal grösser, als diejenige der basischen Dissociation.

15. Die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Theobrominlösung in ¼ normaler = 4litriger Natronlauge ist ca. 4mal geringer, als diejenige der reinen Lauge. Diese Leitfähigkeitsverminderung entspricht der ziemlich vollständigen Salzbildung.

16. Da das Theobromin als Base viel schwächer ist wie das Betaïn, als Säure aber bedeutend stärker als dieses, bildet es ein Gegenstück zu dem von G. Bredig und K. Winkelblech bei der Sarkosinreihe beobachteten Falle, in welchem die stärkere Säure auch die stärkere Base war.

17. Die Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Stoffe sind ein vorzügliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Hydrolyse ihrer Salze und zur Berechnung ihrer Dissociationskonstanten.

Meinem Privatassistenten Herrn Dr. Curt Dittrich, welcher mich bei diesen Untersuchungen mit vielem Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen Dank aus.

Tübingen am 17. November 1900.

Ueber die Zusammensetzung und Beurteilung der Rosinenweine.

Von Dr. Aug. Schneegans.

(Eingegangen d. 22. XI. 1900.)

Wie die Kultur der Rebe und die Weinbereitung scheint auch die Herstellung von Wein aus getrockneten Trauben schon im Altertum bekannt und üblich gewesen zu sein. Die getrockneten Trauben, die Homer in der Odyssee erwähnt und deren Herstellung uns der Dichter mit der ihm eigenen Anschaulichkeit beschreibt, dürften wohl vornehmlich zu diesem Zwecke gedient haben. Da die Weine in Folge des Klimas des Landes und der wahrscheinlich mangelhaften Behandlung, der sie unterworfen wurden, nur wenig haltbar waren, bewahrte man eben einen Teil der Trauben in getrocknetem Zustande auf, um den Wein je nach Bedarf aus diesem Vorrate herzustellen. Heute werden die Rosinenweine in den Ländern, in welchen ihre Herstellung nicht verboten ist, in grösseren Mengen produziert, in anderen Ländern dagegen, deren Gesetze sich dem wiedersetzen, werden sie immerhin in zahlreichen Familien für den eigenen Hausbedarf hergestellt. Besonders in letzterem Falle geschieht nun die Darstellung fast immer in sehr unvollkommener und wenig zweckentsprechender Weise. Die Beeren werden einfach mit mehr oder weniger Wasser übergossen und unter Zugabe von Zucker, Weinsäure u. s. w. der freiwilligen Gährung überlassen, obwohl gerade bei den Rosinen, deren Schalen sich während ihres langen Transportes leicht mit Pilzen und fremden Gährungserregern bedecken, auf den regelrechten und schnellen Verlauf der Gährung besonders geachtet werden muss. Als Ergebnis dieser mangelhaften Herstellung werden schlecht schmeckende, wenig bekömmliche und nicht haltbare Getränke erhalten, welche die Rosinenweine in schlechten Ruf gebracht und veranlasst haben, dass dieselben fast allgemein auf Misstrauen und Vorurteil stossen.

Der Freundlichkeit von Herrn J. Weirich, Chemiker in Strassburg i. E., der sich seit Jahren mit der Gewinnung von Rosinenweinen beschäftigt, verdanke ich eine Reihe verschiedener Proben dieser Weine, deren Untersuchung mir wegen ihrer verbürgten Echtheit, ihrer auf rein wissenschaftlicher Grundlage beruhenden Darstellungsweise, sowie der wichtigen Rolle, welche dieselben als billiges Volksgetränk spielen könnten, vom hygienischen und volkswirtschaftlichen Standpunkte aus ein gewisses Interesse zu bieten schien.

Diese Weine sind ausschliesslich aus reifen, getrockneten Weinbeeren gewonnen und zwar teils aus den kernlosen, sehr süssen, rötlich violett gefärbten aus Patras und den ionischen Inseln kommenden kleinen Rosinen oder Korinthen, teils aus den grösseren hellgelben, plattgedrückten Sultania-Rosinen oder Sultaninen, die aus der Gegend von Vurla und Karaburun stammen. Die Beeren werden mit der nach der gewünschten Stärke des Weines berechneten Menge Wasser ohne jeden weiteren Zusatz übergossen und einer sorgfältig geführten Gährung unterworfen. Die Weine sind vollkommen klar, von hellgelber bis blassroter Farbe und haben einen angenehmen, erfrischenden Geschmack, jedoch kein Bouquet, ein Punkt auf den ich später zurückkommen werde. Sie sind auf unbegrenzte Zeit hin haltbar. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in nachstehender Tabelle gegeben. Nummer I bis V sind aus verschiedenen Sorten Korinthen, Nummer VI und VII aus Gemischen von Korinthen und Sultania-Rosinen und Nummer VIII ist ausschliesslich aus Sultania-Rosinen hergestellt.[1])

Der Wein No. II enthält in 100 ccm: 0,005 Cl, 0,014 CaO und 0,002 Fe_2O_3.

Das Alkohol-Glycerinverhältnis schwankt zwischen 100:7,53 und 100:11,88 (Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen = 100:9,33). Der nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt beträgt im Minimum 1,53, im Maximum 2,65 (Mittel = 1,98), der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt im Minimum 1,39, im Maximum 2,47 (Mittel = 1,85). Das Verhältnis des Extraktes zur Asche schwankt zwischen 100:7,35 und 100:11,92 (Mittel = 100:10,21), dasjenige der Asche zur Phosphorsäure zwischen 100:7,69 und 100:18,80 (Mittel = 100:11,29). Freie Weinsteinsäure ist nur in zwei der untersuchten Weine in geringer Menge enthalten.

Es ist schon erwähnt worden, dass diese Rosinenweine kein oder doch nur sehr wenig Bouquet besitzen. Das Fehlen dieses Bestandteiles, welcher in der Beurteilung und Abschätzung der Weine seitens der Weinkenner eine so wichtige Rolle spielt, lässt sich wohl daraus erklären, dass die Trauben ihr eigenartiges Aroma, welches das Bouquet des Weines zum Teil bedingt, durch das Trocknen ein-

---

[1]) In Deutsch-Südwestafrika werden in letzter Zeit Traubenrosinen bereitet, die von **Beckström** im Laboratorium von **Thoms** untersucht wurden. Diese Rosinen sind nach **Thoms** von rein süssem Geschmack und können den besten Sorten Traubenrosinen an die Seite gestellt werden. Auch aus diesen Rosinen sollen, sobald dieselben in grösseren Mengen auf dem Markt erscheinen, Weinproben hergestellt werden.

Laufende No.	100 ccm Wein von 15° enthalten Gramme											
	Alkohol		Extrakt	Mineralbestandteile	Freie Säure	Flüchtige Säure	Nichtflüchtige Säure	Freie Weinsteinsäure	Weinstein	Glycerin	Phosphorsäure	Schwefelsäure
	Gew. %	Vol. %										
I	5,89	7,42	2,21	0,247	0,64	0,12	0,49	0	0,42	0,70	0,019	0,020
II	6,73	8,48	2,35	0,216	0,78	0,09	0,67	0	0,49	0,73	0,021	0,021
III	7,60	9,57	2,52	0,272	0,71	0,12	0,56	0	0,39	0,74	0,023	0,027
IV	8,84	11,14	2,96	0,242	0,64	0,10	0,51	0	0,17	0,78	0,027	0,024
V	11,42	14,39	3,18	0,234	0,71	0,14	0,53	0,03	0,22	0,86	0,044	0,022
VI	6,59	8,31	1,91	0,218	0,52	0,11	0,38	0	0,22	0,50	0,023	0,013
VII	6,79	8,56	2,30	0,274	0,63	0,15	0,44	0,01	0,22	0,65	0,036	0,017
VIII	6,59	8,31	2,55	0,304	0,58	0,12	0,43	0	0,07	0,57	0,033	0,019

büssen und dass bei der Gährung dieser Weine nur geringe Mengen höherer Alkohole und Säuren, aus welchen sich die Bouquetstoffe durch Esterifizierung bilden, entstehen. Uebrigens besitzen die Südweine im Allgemeinen mehr das Aroma der Trauben, während die aus Trauben nördlicher Gegenden gekelterten Weine sehr bouquetreich sind. Der Mangel an Bouquet ist nun in hygienischer Hinsicht nicht als ein Fehler, sondern vielmehr als eine gute Eigenschaft dieser Weine anzusehen da, wie Schmiedeberg in einer kürzlich erschienenen diätetischen Studie über Naturwein und Kunstwein betont, die Bouquetstoffe auf den menschlichen Organismus eher einen schädigenden Einfluss ausüben und die üblen Folgen, die nach Genuss bouquetreicher sogenannter „schwerer Weine“ eintreten, vielmehr den in diesen Weinen enthaltenen Bouquetstoffen als dem Alkohol zuzuschreiben sind.

Durch den Verlust des Wassers beim Eintrocknen verdickt sich der Traubensaft und es finden gleichzeitig gewisse Zersetzungen statt, die seine Zusammensetzung ändern. Obwohl diese Zersetzungen einen nur unwesentlichen Einfluss auf die Qualität des Weines ausüben, so sind wir doch nicht berechtigt denselben als reinen Naturwein zu bezeichnen. Zu den eigentlichen Kunstweinen kann er aber ebensowenig gerechnet werden, da er aus reinem eingedicktem durch blossen Wasserzusatz wieder verdünntem Traubensafte hervorgegangen ist. Der Rosinenwein wäre demnach eher als ein Mittelglied zwischen Natur- und Kunstwein zu betrachten und den Strohweinen oder den aus Trauben, die am Stock teilweise eingetrocknet sind, hergestellten Weinen an die Seite zu stellen. Vor den eigentlichen Kunstweinen, den aus Traubentrestern hergestellten, den Hefenweinen u. s. w. und vor den gallisierten Weinen haben die Rosinenweine, abgesehen von ihrem höheren Extraktgehalte, den Vorzug, dass sie aus einem unverdünnten Moste, der die zur Ernährung und normalen Entwickelung der Hefe erforderliche Zusammensetzung besitzt, hervorgegangen sind, ein Umstand, der auf die Produkte der Gährung und die Natur des gebildeten Alkohols nur von günstigem Einfluss sein kann.

In seiner oben erwähnten Studie über Naturwein und Kunstwein sagt Schmiedeberg bezüglich der schädlichen Wirkung, welche der Branntwein oder Schnaps auf den menschlichen Organismus ausübt, dass, „wenn dieselben in ihrer Verbreitung höchstens eingeschränkt, nicht aber ganz aus der Welt geschafft werden können, das Bestreben zunächst darauf gerichtet sein muss, die schädlichen möglichst zurückzudrängen und die Produktion und Verbreitung der weniger schädlichen möglichst zu begünstigen“. Als ein solches würde sich der Rosinenwein wegen seines geringen Preises und seiner vorzüglichen Zusammensetzung an erster Stelle empfehlen. Den reinen Naturweinen würde dadurch kein Nachteil entstehen, da die aus Rosinen hergestellten Weine nur unter der Bezeichnung „Rosinenwein“ feilgehalten und verkauft werden dürfen [1]).

Herr Weirich, der mir die hier beschriebenen Rosinenweine freundlichst zur Verfügung stellte, beschäftigt sich auch mit der Herstellung von Medizinal-Süssweinen. Dieselben sind wie die gewöhnlichen Rosinenweine ausschliesslich aus getrockneten Trauben und Wasser gewonnen. Das Verhältnis der Menge der Trauben zu derjenigen des Wassers ist dabei so gewählt worden, dass die Weine bezüglich ihres Gehaltes an zuckerfreiem Extrakte, Phosphorsäure u. s. w. den an Medizinalweine zu stellenden Anforderungen reichlich entsprechen. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Weine, über die ich nächstens berichten werde, haben gezeigt,, dass es sehr wohl möglich ist auf diesem einfachen und rationellen Wege Süssweine von vorzüglicher Zusammensetzung zu gewinnen und dürften deshalb nützliche Beiträge für die Beurteilung der Süssweine im allgemeinen liefern.

Die nützliche Rolle, welche die regelrecht bereiteten Rosinenweine in hygienischer und volkswirtschaftlicher Beziehung besonders in weinärmeren Gegenden spielen könnten, konnte im Laufe dieser Ausführungen nur angedeutet werden. Es wäre jedoch wünschenswert, dass die Frage in dieser Hinsicht von berufener Seite gründlich studiert würde.

Strassburg i. E., Bürgerspital.

---

[1]) Leider wird diese Bestimmung vielfach umgangen, indem, wie Amthor vor einigen Jahren nachgewiesen hat (Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Kaiserlichen Polizeidirektion 1894.), die aus „Rosinenextrakt“ hergestellten Kunstprodukte als Wein in den Handel gebracht werden. Diese Kunstprodukte schaden nicht nur den ehrlichen Winzern und Weinhändlern, sondern auch den Produzenten der reinen in dieser Arbeit beschriebenen Rosinenweine. Die erwähnte gesetzliche Bestimmung würde nur dadurch zur vollen Wirkung kommen, dass der Staat durch allgemeine Einführung einer scharfen Kellerkontrolle durch die Steuerbehörde die Verwendung von Rosinen zur Weingewinnung unter steter und strenger Aufsicht hielte.

Beitrag zur Kenntnis der Simarubaceae.

I. Samadera Indica Gaertn.

Von Dr. J. L. B. van der Marck.

(Eingegangen den 15. XI. 1900.)

Obgleich die Familie der Simarubaceae verschiedene Repräsentanten zählt, welche dem Arzneischatze seit langer Zeit wichtige Drogen liefern, steht es doch noch schlecht bestellt um unsere chemischen Kenntnisse derselben. Abgesehen von *Quassia amara* und der ihr sehr nahe stehenden *Picraena excelsa*, welche am längsten bekannt sind und von denen Untersuchungsmaterial am leichtesten zu erhalten ist, wodurch sie am meisten durchforscht sind, ist von den anderen Gattungen, welche besonders in ihren Heimatländern wichtige Arzneimittel liefern, nicht viel bekannt geworden[1]).

Unter den Gattungen der Simarubaceae-Familie giebt es nun drei, welche einen Bitterstoff enthalten, welcher mit Schwefelsäure eine sehr schöne violette Farbenreaktion liefert, nämlich die Genera Samadera, Brucea und Eurycoma. Als sich mir die Gelegenheit bot, von diesen drei Pflanzen Untersuchungsmaterial zu bekommen, entschloss ich mich zu einer näheren Analyse, und zwar mit dem Augenmerk, wenn möglich zu erforschen, 1. ob die drei genannten Pflanzen denselben Bitterstoff oder homologe Körper enthalten und 2. ob diese in näherer Beziehung zu anderen bekannt gewordenen Bitterstoffen derselben Familie ständen, namentlich zum Quassin.

Leider konnte ich das ins Auge gefasste Ziel nicht ganz erreichen, einesteils wegen der ungenügenden Menge an Rohmaterial, um ein beträchtlicheres Quantum des Bitterstoffes zu erhalten, anderenteils wegen der fast unüberwindlichen Schwierigkeit denselben aus den Samen zu isolieren, so dass ich mich vorläufig begnügen muss mit der Veröffentlichung der Untersuchung der *Samadera Indica*. Hoffentlich kann ich jedoch bald die Resultate der Eurycoma-Analyse dieser Publikation folgen lassen, da dieselbe ihrem Abschluss entgegengeht.

---

[1]) Für die Chemie der Simarubaceen-Bitterstoffe Vide: Buchner, Repertorium Bd. 54, p. 85; ibid. Bd. 65, p. 74; Wiggers, Annal. der Chemie Bd. 21, p. 41; Archiv der Pharmazie 1868, p. 214; ibid. 1882, p. 481; Gazetta chimic. italian. 1884, p. 1—9; 1885, p. 6; 1887, p. 270—277; 1888, p. 169—170; Archiv der Pharmazie 1890, p. 147; Sitzungs-Ber. der Wiener Akad. der Wissensch., 2. Abt., Bd. 74, p. 389; Farmaceut. Tidskrift, Red af Bl. Lindman. Stockholm 1879, p. 225—236; Americ. Journal of Pharmacy 1884, p. 330; Pharmaceut. Journ. and Transactions Ser. 3, vol. 20, p. 41; ibid. 1891, p. 1170; Comptes rendus Tom 91, p. 886—888; Annales del Departamento nacional de Hygiene. Argentinien 1891, No. 8, p. 465, 529; Yearbook of Pharmacy XIX, p. 53; Pharmaceut. Journal and Transactions 1895, p. 345; Nederl. Tijdschr. voor Chemie, Pharmac. en Toxikologie 1891, p. 276.

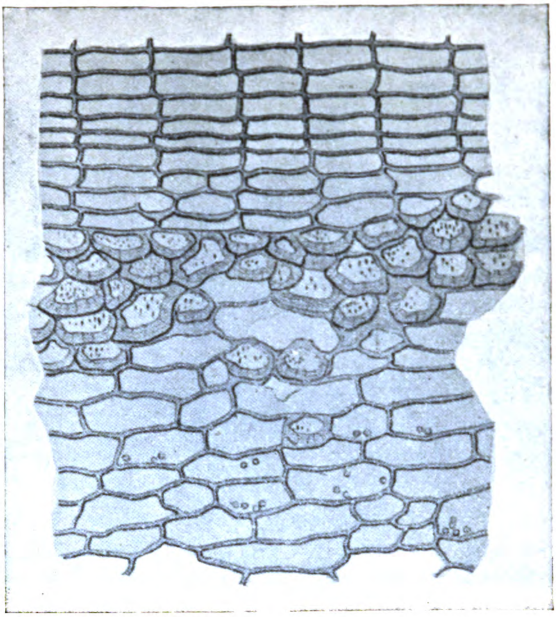


Fig. 1. Cortex Samader. Indic. Quer.

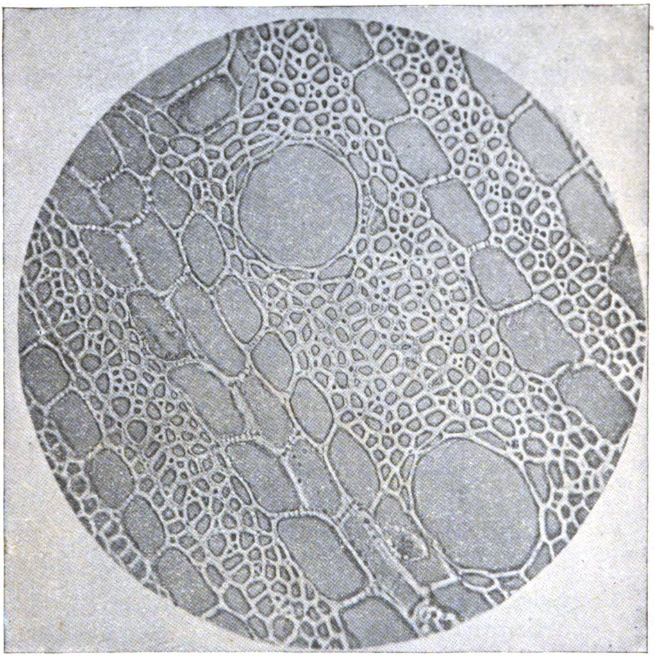


Fig. 2. Lignum Samader. Indic. Quer.

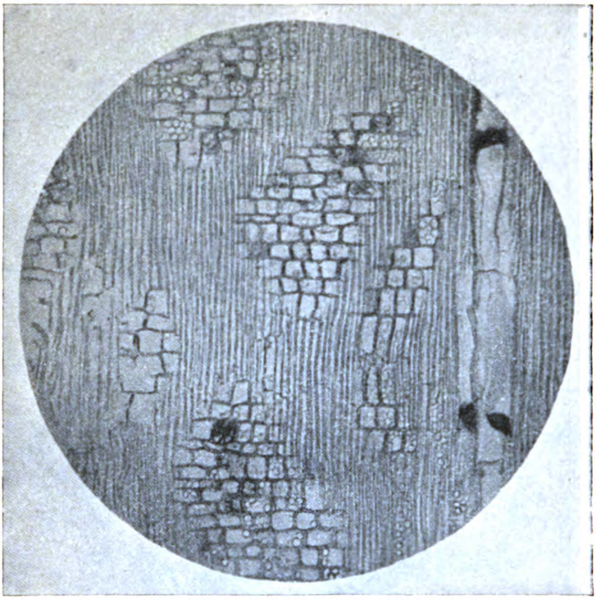


Fig. 3. Lignum Samader. Indic. Radial.

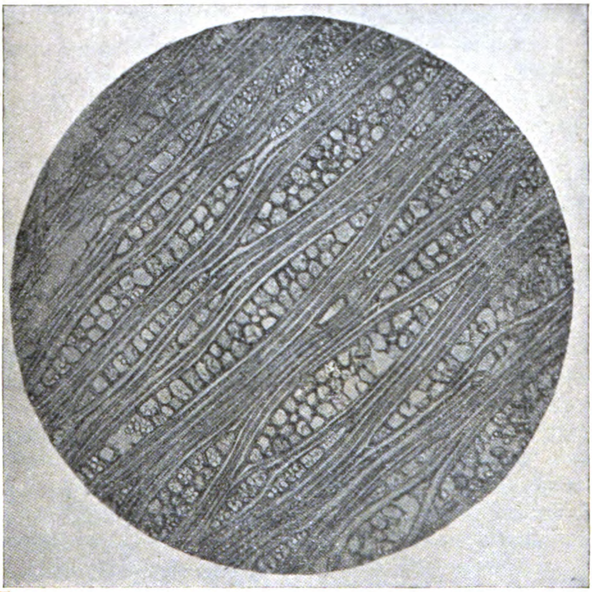


Fig. 4. Lignum Samader. Indic. Tangential.

A. Systematisch-botanischer und mikroskopischer Teil.

Die Gattung Samadera wird von Engler und Prantl in ihrem Werke „Die natürlichen Pflanzenfamilien“ gebracht zur Familie der Simarubaceae, Unterfamilie der Simaruboïdeae, Gruppe der Simarubeae und Untergruppe der Simarubinae, welche Einteilung auf der Anzahl der Fruchtblätter und Samen, der Verwachsung der Styli und der Fertilität aller oder einiger Fruchtblätter basiert.

Hierbei werden die drei Genera *Samadera*, *Eurycoma* und *Brucea* weit von einander getrennt, sodass mir die Einteilung, welche Boerlage in seiner „Flora van Nederl. Indië“ T. I, p. 168, aufstellt, basierend auf der Form des Ovariums, nach welcher die drei Gattungen einander sehr nahe gerückt werden, viel richtiger vorkommt, eingedenk des Satzes, dass die natürliche Verwandtschaft der Pflanzen sich auch auf ihre chemischen Bestandteile ausdehnt.

Von der Gattung Samadera unterscheidet man drei oder fünf Arten, je nachdem die Grenze weiter oder enger gezogen wird:

1. *Samadera indica Gaertn.*
2. „ *brevipetala Scheff.*
3. „ *lucida Wall.*
4. „ *Harmandiana Pierre.*
5. „ *Madagascariens. A. Jussien.*

Von diesen kommen 1—4 in Tropisch-Asien vor (4 in Cochinchina), und 5 auf Madagaskar. Die ersteren drei sind unter einander so wenig verschieden, dass man eher geneigt ist, sie als Varietäten zu betrachten. Der Name Samadera ist hergeleitet aus der Singhalesischen Sprache, und trifft man als seine Synonyme die folgenden an: *Samandura Indic.* L. (Durand in Index gener. Phanerogamar); *Niotia Lamarckiana* Bl.; *Niotia pentapetala* Poir (Encyclop. IV, p. 490, DC. Prodrom. I, p. 592); *Vittmannia elliptica* Vahl, Symb. III, p. 5, tab. 62; *Biporeia Thouars*, *Minungala pendula* Blanco, Flora Filip p. 306.

Als volkstümliche Namen in ihrem Heimatlande: auf Java *Gatep pait;* auf Amboina *Boea ati ati*, *Ratjoen lalaki*, *Lani;* auf Ternate *Onne;* auf Bangka *Rapoes* (für den Baum) und *Klipis* (für die Frucht); auf Ceylon *Samapara;* in Britisch Indien *Niepa* und *Samadera.*

Miquel giebt in seiner „Flora van Nederl. Indië“ Teil I II, p. 676, folgende Charakteristik der Gattung:

„Samadera Gaertn. Flores hermaphroditi. Calycis brevis 4 partiti laciniae extus basi 1—2 glandulosae. Petala 4, raro 3—5, calyce multo longiora, aestivatione crassiuscula, sub anthesi subpatentia. Stamina 8, inclusa, squamulis brevibus pilosis. Carpella 4 (vel 5), stipite breri angustiore insessa. Styli basi discreti, mox in unicum coaliti, stigmate acuto. Drupae siccae magis minusve compressae saepe solitariae. Arbores Asiae tropicae et Mascarheniae, foliis alternis simplicibus rigidis, subtus ad costam biglandulosis, pedunculis axillaribus vel terminalibus, strictis, longis, apice dilatatis et flores paucos flabellato-umbellatos majusculos gerentibus, petalis extus albidis, intus sanguineis.“

Von dem anatomischen Bau der verschiedenen Teile der Samadera wurde bis jetzt nur einiges über die Struktur der Rinde, welche eine kurze Zeit im Handel als Cortex Niepa auftauchte, von Berg mitgeteilt, und zwar in der Zeitschrift des Oesterreichischen Apotheker-Vereins III, pag. 207 (Referat von dieser Veröffentlichung in Cannstatt's Jahresbericht 1865, pag. 69). Ich kann mich der dort gegebenen Beschreibung anschliessen, nur fand ich, dass die mir zu Gebote stehende Rinde ziemlich langfaserig im Bruch ist, und dass die gelben Flecken auf der s. g. n. Mittelrinde sich eher heller als dunkler von dem Untergrunde abheben.

Die durch die Korkentwickelung verursachten Eindrücke in der „Mittelrinde“ verlaufen in allen Richtungen, sowohl quer wie längs, und bilden dadurch an verschiedenen Stellen netzartige Zeichnungen.

Auf dem Querdurchschnitt sieht man unter dem Mikroskope folgendes (siehe Fig. I): An der Peripherie liegt eine Korkzellenschicht, deren Anzahl in radialer Richtung abwechselt zwischen 17—81. Hieran schliesst sich nach dem Zentrum zu ein Ring gelb gefärbter Steinzellen mit weitem Lumen, alle an der Innenseite stark verdickt, jedoch nicht an der Aussenseite, deren Anzahl, auf einem Radius gelegen, abwechselt zwischen 2—5; dieser Ring trennt die Epidermis von der primären Rinde.

Letztere zeigt, besonders in etwas dicken Schnitten, eine radiale Felderung durch Bastparenchymzellreihen als Fortsetzung der Markstrahlen. In dieser Felderung verlaufen tangentiale Parenchymzellreihen und Bastfasern, letztere sind, wie Berg schon hervorhob, sehr zusammengefallen. Das Ganze bietet dem Auge ein sehr verwirrtes Bild, auch in den dünnsten Schnittpartieen.

Indessen fand ich in verschiedenen Präparaten einige Stellen, welche ein von dem anliegenden Gewebe abweichendes Vorkommen hatten und vermutete ich dort Gruppen Siebröhren. Diese Gewebselemente verhielten sich auch anders Reagenzien gegenüber wie die übrigen. Mit Anilinsulfat und Phloroglucin-Salzsäure wurden sie nicht tingiert (besonders das letztere Reagenz liess den Unterschied deutlich hervortreten); sie waren also nicht verholzt. Mit Chlorzinkjod behandelt, wurden sie stark blau gefärbt, bestanden also aus reiner Cellulose. Neben den Bastfasern sind also noch Siebröhren vorhanden, welche jedoch wie es scheint schon frühzeitig obliterieren und Keratenchym bilden. Mit dem Mikroskope sind sie nicht zu erkennen, nur auf mikrochemischem Wege sind sie zu unterscheiden.

Von Messungen der Bastfasern musste Abstand genommen werden wegen der weitgehenden Zusammenschrumpfung, welche auch nach Zufügung von Kalilauge nicht aufgehoben werden konnte. In einigen

Zellen ist eine gelbbraune Masse enthalten, welche sich bei eingehender Untersuchung als eine Art Wachs herausstellte; Krystalle sind nicht vorhanden. Dieses scheint einigermafsen in Widerspruch zu stehen mit der von Moeller in seiner „Anatomie der Baumrinden“ gegebenen allgemeinen Charakteristik der Simarubeaerinden. Dort heisst es: „Kalkoxalat tritt zunächst in Form von Drüsen, später als Krystallsand und Rhomboëder auf“, woraus somit hervorgehen würde, dass Kalkoxalat ein konstanter Begleiter ist. Es ist mir jedoch, wie gesagt, nicht möglich gewesen, eine Spur davon zu entdecken.

Im übrigen stimmt die Samaderarinde völlig zu der gegebenen allgemeinen Beschreibung. Als typisches Kennzeichen findet Moeller (l. c.) die schichtenweise Bildung der dünnwandigen Bastfasern (wie solche bei Anacardium vorkommen) in der sekundären Rinde, während die primären Gefässbündel die typischen spindelförmigen Fasern behalten, welche stark verdickt sind. Die äusserste Zellschicht der kollenchymfreien Rinde bildet sich schon frühzeitig um zu Phellogen, welches dann einen feinmaschigen Schwammkork liefert, der sich ohne Schichtung erneuert. Borke fehlt gänzlich.

Die Sklerose der primären Rinde fängt an in den älteren Internodien und nimmt einen grossen Umfang an, so dass schliesslich ein völlig geschlossener Sklerenchymring gebildet wird, welcher bis tief in die Rinde reicht.

b) Das Holz.

Auf dem Querschnitt stellt sich das Holz dem unbewaffneten Auge als eine einförmig hellgelbe Fläche dar, ohne einige Maserung; nur im Mittelpunkt ist die Farbe etwas dunkler. Auch unter dem Mikroskope bemerkt man rasch den sehr regelmässigen Bau, Holz- und Markstrahlen wechseln mit einander ab (Fig. 2).

Die Markstrahlen enthalten 1—4, die Holzstrahlen 3—15 Zellreihen. Letztere besitzen ziemlich wenig Gefässe, welche grösstenteils isoliert stehen; vereinzelt kommen zwei nebeneinander vor, während Gruppen von vier sehr selten sind. Auf dem Längsschnitt (Fig. 3) zeigen sie eine netzartige Zeichnung. Die Maximalweite in radialer Richtung misst 88 μ, in tangentialer 78 μ. Sie sind zum grössten Teil umgeben von Holzparenchym (paratracheal), welches auch in tangentialen Schichten (metatracheal) vorkommt.

In einigen Holzgefässen ist eine körnige braune Masse enthalten, während in einigen Markstrahlzellen Krystalle vorkommen, welche im polarisierten Lichte ein schönes Farbenspiel zeigen und wahrscheinlich aus dem Salze einer organischen Säure (jedoch nicht der Oxalsäure) bestehen.

Sowohl die Markstrahlzellen, wie das die Gefässe umgebende Holzparenchym, enthalten viele runde Stärkekörner, deren oft 10—12 in einer Zelle liegen; ihr grösster Durchmesser beträgt 16 μ.

Die Markstrahlen bilden auf tangentialen Schnitten (Fig. 4) die bekannten spindelförmigen Figuren, in welchen man als Maximum 4 Zellreihen neben und 21 über einander zählen kann. Die Spindeln haben eine Maximalweite von 78 μ und Höhe von 824 μ.

Das Libriform ist wie die Gefässe in radialen Reihen anwesend. Auf dem Querschnitte zeigen die Fasern alle möglichen polyedrischen Formen; ihr schichtenweiser Bau ist sehr schwierig oder gar nicht zu sehen; die Tüpfelkanäle sind jedoch sehr deutlich. Das Lumen der Fasern beträgt 8 μ ihre Wandstücke 4 μ, Maximalbreite der Holzstrahlen 110 μ, Minimum 32 μ.

c) Die Fruchtschale.

Diese zeigt sowohl in Quer-, wie Längs- und Tangentialschnitten dasselbe Bild, und zwar zwei Arten von Sklerenchymzellen, grössere mit dünner Wandung und kleinere, gelbgefärbte mit dicker Wandung. Ein Gefässbündel verläuft an der Stelle, wo der Same angeheftet ist, und zwar nur der Xylemteil desselben mit Netzleiter und Spiralgefässen. Die Sklerenchymzellen sind alle einfach getüpfelt und ohne jeglichen Inhalt.

d) Der Same.

Ein Querschnitt der Kotyledonen lässt unter dem Mikroskop ein Gewebe erblicken aus polygonalen Zellen bestehend, welches eine grosse Menge Oeltröpfchen enthält. Legt man einen Querschnitt in Petroläther, bis alles Oel ausgewaschen ist und lässt dann konzentrierte Schwefelsäure zufliessen, so färbt sich Zellwand und Inhalt sehr schön violett. Der Bitterstoff, dem diese Reaktion zukommt, scheint somit in der ganzen Zelle vorzukommen. An einigen Stellen nimmt man noch kleine Gruppen Holzgefässe wahr, herrührend von der Gefässbündelendigung. Die Samenhaut besteht aus einer äusseren Schicht Korkzellen, welcher einige Schichten flach zusammengedrückter brauner Zellen folgen, und überall Gefässbündelverzweigungen sehen lassen, welche übrigens auch äusserlich schon mit dem blossen Auge wahrgenommen werden können.

e) Das Blatt.

Der anatomische Bau des unbehaarten Blattes lässt nichts Charakteristisches erkennen. Unter der glatten Cuticula liegt eine Schicht Epidermiszellen, welcher eine Reihe Palissadenzellen folgt, an welche das Mesenchym stösst. Idioblasten, wie sie im Mesophyll der

Blätter der Gattungen *Simaruba, Simaba, Quassia* und *Hannoa* gefunden werden, konnte ich nicht beobachten, weder in jungen noch alten Exemplaren, auch nicht in ganzen, durch Kalilauge oder Chloralhydrat aufgehellten Blättern.

B. Chemischer Teil.

3810 Gramm Samen, erhalten aus 7000 Gramm Früchten, wurden nach Einlegung in warmes Wasser von der braunen Samenhaut befreit und nach Trocknung zu einem Brei gestossen, welcher bei Pressung 1398 Gramm Oel abgab. Letzteres war sehr dünnflüssig, von hellgelber Farbe und besass bitteren Geschmack, sodass allem Anschein nach der Bitterstoff einigermafsen in Oel löslich ist; wenigstens durch wiederholtes Ausschütteln mit 50% Alkohol gelang es, das Oel geschmacklos zu erhalten. Der Pressrückstand wurde sodann mit Petroläther völlig erschöpft, und aus diesem nach dem Abdestillieren noch 1002 Gramm eines stark gelb gefärbten Oeles erhalten, sodass die Samen im ganzen 63% Oel enthielten.

1. Das Oel.

Von dem durch Pressung erhaltenen Oel wurden nach den üblichen Methoden bestimmt die Säurezahl, Verseifungszahl und Hübl's Jodzahl, welche resp. einen Wert ergaben von 4,786, 215,36 und 117,5.

Die in diesem fetten Oele enthaltenen Säuren ergaben sich als Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, der bei der Verseifung gewonnene Alkohol war Glyzerin. Die Trennung dieser Säuren geschah mit Hilfe ihrer Bleisalze, sowie durch fraktionierte Fällung derselben mit Magnesiumacetat. Die Kennzeichnung dieser Säuren erfolgte durch das Verhalten derselben gegen Hübl'sche Jodlösung, durch den Schmelzpunkt und durch die Analyse der Silbersalze. Nach den bei diesen Bestimmungen erhaltenen Daten setzt sich das Oel aus 87,7 % Triolein, 8,4 % Tripalmitin und 3,89 % Tristearin zusammen.

2. Uebrige Bestandteile der Samen.

Von dem Presskuchen der Samen wurde nach völliger Erschöpfung mittels Petroläther eine Probe in einem Extraktionsapparat nacheinander mit Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei jedoch nichts in diese Flüssigkeiten überging, ausgenommen den Aether, welcher eine Spur Chlorophyll zurückliess und eine geringe Menge eines wachsartigen Fettes.

Sodann wurde mit 95%igem Spiritus ausgezogen, welcher einen intensiv bitter schmeckenden Rest zurückliess. Die ganze Masse wurde nun in dieser Weise dreimal mit einem grossen Spiritusquantum ausgekocht, die vereinigten abgekühlten Flüssigkeitsmengen nach der Filtration im Vakuum abdestilliert und weiter bei 45° C. zu einem Syrup eingedickt. Bei Verdünnung mit Wasser setzte sich ein harzartiger Körper (A) ab, welcher abfiltriert wurde. Je eine Probe des gelben Filtrates wurde auf die Anwesenheit von Alkaloiden und Glukosiden untersucht. Es entstand nach dem Zusatz von Gold- und

Platinchlorid, Mayer's Reagens, Jodjodkalium, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphometawolframsäure, Kaliumkadmiumjodid und Kaliumwismutjodid ein voluminöser Niederschlag, während Blei- und Kupferacetat keine Veränderung hervorriefen. Es wurde somit die Anwesenheit eines Alkaloides vermutet.

Die Flüssigkeit reduzierte Fehling'sche Lösung, nach dem Abfiltrieren des Kupferoxyduls und Inversion mit Salzsäure reduzierte sie Fehling'sche Lösung wieder sehr stark, was die Anwesenheit eines Glykosides oder eines anderen inversionsfähigen Stoffes wahrscheinlich machte. Eine Probe zur Trockne verdunstet, tingierte sich mit reiner Schwefelsäure prachtvoll violett, die Farbe ging sehr rasch in Rotbraun über.

Das ganze Filtrat von dem Körper A wurde nun wieder eingedampft zu einem dünnen Extrakte und zu einer Probe absoluter Alkohol gegeben, wodurch ein flockiger, später sich zusammenballender Niederschlag entstand, welcher nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol nicht mehr bitter war Das ganze Filtrat wurde nun in dieser Weise behandelt zur Entfernung dieser Materie, der entstandene Niederschlag (B) abfiltriert und das Filtrat zur völligen Entwässerung auf Stücke Aetzkalk in eine Flasche gegeben, wodurch sich nach Verlauf von einigen Tagen noch mehr von der flockigen Materie abschied. Nachdem sich bei Erneuerung des Aetzkalkes nichts mehr absetzte, wurde die Flüssigkeit abgezogen, filtriert und Kohlensäure durchgeleitet, wodurch eine erhebliche Menge kohlensaurer Kalk ausfiel. Die Flüssigkeit wurde nochmals filtriert und weiter so schnell wie möglich bei 60° C. eingedampft. Es schieden sich hierbei weisse Kryställchen (C) ab, welche nach Filtration und Abwaschung mit absolutem Alkohol fast nicht mehr bitter schmeckten, sondern süsslich, in absolutem Alkohol unlöslich waren, an der Luft allmählich zerflossen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung gaben. Das Filtrat von C lieferte bei weiterem Eindunsten keine Krystalle mehr, auch nicht, nachdem es vier Monate im Exsiccator gestanden hatte, es war und blieb eine zähe dickflüssige Masse, mit intensiv bitterem Geschmack. Weil sie noch stets die Alkaloidreaktionen gab, wurde sie nochmals mit Wasser verdünnt und solange Tanninlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand, dieser abfiltriert, der geringe Ueberschuss des Tannins mittels Eiweisslösung entfernt, und dieses durch Koagulation entfernt. Das nun erhaltene Filtrat lieferte bei Einengung noch immer keine Krystalle, reduzierte sowohl direkt, wie nach dem Invertieren Fehling's Lösung und wurde, weil die eine oder andere Zuckerart vermutet wurde, mit Hefe behandelt; die erwartete Gärung blieb jedoch aus. Die Flüssigkeit wurde nun soweit wie möglich eingedampft, mit absolutem Alkohol angerührt, und darauf so viel Aether zugegossen, bis die Flüssigkeit anfing zu opalisieren und sich an der Wand des Kolbens eine Menge kubischer, weisser Krystalle ablagerten. Diese wurden gesammelt, getrocknet und weiter analysiert, wobei sich herausstellte, dass sie aus Chlorkalium bestanden. Es wurde nun noch ein weiteres Quantum Aether aufgeschichtet und während 3 Tagen der Kolben beiseite gestellt. Die Flüssigkeiten waren völlig diffundiert; auf den Boden des Kolbens hatte sich ein zäher, klebriger, brauner Sirup abgesetzt, worin jedoch keine Krystalle zu bemerken waren. Die klare ätherische Flüssigkeit wurde nun abgegossen und abdestilliert, wobei ein hellgelber Rest zurückblieb, in welchem sich nach 14 Tagen im Exsiccator Kryställchen (D) abgesetzt hatten von hellgelber Farbe, die sehr bitter schmeckten und sich mit konzentrierter Schwefelsäure violett färbten. Die Ausbeute war jedoch derartig unbefriedigend (ca. 18 mg aus der Hälfte des Extrakts), dass ein anderer Weg eingeschlagen wurde.

Die durch Aether niedergeschlagene, sirupartige Masse, welche noch in einer Verdünnung 1 : 50000 deutlich bitter schmeckte, musste also die Hauptmasse des Bitterstoffs noch enthalten und wurde deshalb versucht, diesen an Tierkohle zu binden. Sowohl der Sirup, wie der Rest aus dem Aether wurden in Wasser gelöst und dreimal mit frisch ausgeglühter Tierkohle während 8 Tagen digeriert; aller Bitterstoff war jedoch in dieser Weise auch nicht festzulegen, das Filtrat schmeckte noch schwach bitter. Die Kohle wurde abfiltriert, ausgewaschen, bei 40° C. getrocknet, gepulvert und siebenmal hintereinander mit Aceton und Alkohol von 97% ausgekocht, da eine vorläufige Probe ergeben hatte, dass diese beiden Flüssigkeiten die einzigen waren, welche den Bitterstoff in Lösung bringen konnten.

Von den Filtraten wurde die Flüssigkeit abdestilliert und das dunkelgelbe Residuum in den Exiccator gestellt; nach Verlauf einiger Tage hatte sich eine Menge Kryställchen abgeschieden, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen 115 mg wogen. Sie waren fast in keiner einzigen Flüssigkeit löslich, nur kochender Alkohol und Aceton nahmen sie in beschränkter Menge auf, sodass sie daraus umkrystallisiert werden konnten. Sie gaben die violette Schwefelsäurereaktion, schmeckten stark bitter, zeigten dieselbe Krystallform wie die Krystalle D, sodass sie wohl mit diesen identisch waren.

Aus der Mutterlauge konnten keine weiteren Krystalle mehr gewonnen werden, sie wurde deshalb mit dem eingedampften Filtrat von der Kohle, welches süsslich schmeckte, vereinigt, und diese Flüssigkeit mit basischem Bleiacetat versetzt, wodurch eine schwere Fällung entstand, welche, nach Filtration und Auswaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit gab nach starker Einengung und Zusatz von Alkohol im Ueberschuss nach zwei Tagen einen Niederschlag aus rhombischen Prismen (E) bestehend, ca. 100 mg schwer, welcher mit Alkohol gewaschen und wieder in Wasser gelöst wurde. Die Lösung schmeckte süsslich, war optisch inaktiv und reduzierte Fehling'sche Lösung nicht, sodass vermutet wurde, dass Inosit vorlag. Thatsächlich gab der Stoff die Scherer'sche Reaktion nach Eindampfung mit Salpetersäure und Zufügung von ammoniakalischer Chlorcalciumlösung, sowie die Reaktion von Gallois mit Quecksilberoxydnitrat. Leider konnte aus Mangel an Material eine Elementaranalyse nicht ausgeführt werden. In Anbetracht der Art, auf welche die Krystalle erhalten waren, sowie ihrer Eigenschaften ist es fast erwiesen, dass die Krystalle Inosit waren.

Das Filtrat vom Niederschlage mit basischem Bleiacetat wurde zur Entfernung des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die überschüssige Schwefelsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt weggenommen. Nach Filtration wurde eingeengt und der Rückstand mit Aether-Alkohol ausgezogen; dieser gab nach dem Abdestillieren wieder einen Rest, in welchem

sich Krystalle ausschieden vom demselben Typus, wie die früher erhaltenen Krystalle D., jedoch auch jetzt nur in geringer Ausbeute: 88 mg.

Der beim Ausziehen mit Aether-Alkohol zurückgebliebene sirupartige Rückstand schmeckte noch stets bitter, reduzierte noch immer vor und nach der Inversion Fehling'sche Lösung, enthielt also noch immer eine reduzierende Substanz. Ich habe es aufgeben müssen, die letzten Anteile des Bitterstoffs (vielleicht noch eine beträchtliche Menge) zu isolieren, weil alle Versuche scheiterten. Denn auch an ein Ausschütteln des Bitterstoffs konnte nicht gedacht werden, weil er in allen in Frage kommenden Flüssigkeiten unlöslich war, wie das Experiment übrigens auch erwies.

Der harzige Körper A.

Der Körper wurde gereinigt durch wiederholtes Lösen in Spiritus von 99% und Wiederausfällen mittels Wasser, bis dieses geschmacklos war. Er bildet dann in trockenem Zustande eine zähe, klebrige Masse, ohne krystallinische Elemente, löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge, in letzterer zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten fest wurde durch gebildete Seife, und woraus er durch Säure wieder abgeschieden wurde. Diese Substanz verbrennt vollständig auf dem Platinblech und giebt in Alkohol gelöst eine Fällung mit alkoholischer Bleiacetat- und Sublimatlösung. Letztere wird verursacht durch einen harzigen Anteil, welcher in 80% Spiritus löslich ist, und von dem Begleiter, einem wachsartigen Körper, welcher Ursache obengenannter Verseifung ist, auf diese Weise getrennt werden kann.

Weil beide Stoffe völlig geschmacklos waren, obendrein die Menge des wachsartigen Körpers zu einer vollständigen Analyse nicht hinreichte, habe ich von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Der Körper B.

Dieser Stoff, welcher, wie oben bemerkt wurde, die Veranlassung gab zu den Alkaloidreaktionen, wurde mit Wasser aufgenommen, in dem er vollständig löslich war, und zwar in hohem Maſse. Die Lösung zeigte jedoch nur in grosser Konzentration eine sehr schwache alkalische Reaktion gegenüber neutralem Lackmuspapier. Versuche ihn in ein Salz überzuführen misslangen, auch die mit Alkaloidreagenzien erhaltenen Niederschläge waren und blieben alle amorph. Er enthielt viel Stickstoff, wie die Lassaigne'sche Probe erwies, und entwickelte beim Verbrennen auf dem Platinblech den Geruch nach verbrennendem Horne.

Allmählich kam ich zu der Ueberzeugung, dass ein Eiweisskörper vorlag, und zwar eine der von Ritthausen dargestellten Spezimina, welche in starkem Alkohol löslich sind. Der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt, betrug 18,03%. Mit Kupfersulfat und Kalilauge wurde eine rotviolette Lösung erhalten, mit **Millon's** Reagenz wurde er rot, mit Schwefelsäure und Zucker violett, kurzum er gab alle Reaktionen, welche der Gruppe der eiweissartigen Körper zukommen. Aus seiner Eigenschaft in Spiritus von ca. 92% löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich zu sein, würde folgen, dass er entweder Pflanzenleim, Gliadin oder Mucidin sein muss. Ich habe eine nähere Untersuchung unterlassen, weil bei den einander widersprechenden Angaben der Autoren eine Bestimmung dieses Körpers unmöglich ist, ohne eine ausführliche Untersuchung dieser Körperklasse.

Die Krystalle C.

Diese Krystalle gaben die violette Schwefelsäure-Reaktion, wobei jedoch die Konzentration der Säure eine Rolle zu spielen schien. Wurde Schwefelsäure zu 97% genommen, dann trat nur eine braunrote Farbe auf, und setzten sich sehr bald Kohlepartikel ab, während eine Säure von ca. 90%, die violette Reaktion sehr schön zeigte, sie ging dann durch Kirschrot bald in Braun über. Diese Reaktion und die Eigenschaft der Krystalle, **Fehling's**che Lösung nach Inversion zu reduzieren, liess mich in dem Körper ein Glukosid vermuten. Es wurden deshalb 100 mg mittels Oxalsäure auf dem Wasserbade gespalten, die Säure mit Kalk entfernt und nach dem Eindampfen zur Trockne mit 98% Spiritus ausgekocht. Nach der Verdunstung des Spiritus verblieb ein blassgelber Sirup, welcher nicht bitter schmeckte, sondern süss, mit Schwefelsäure die violette Reaktion nicht gab, sondern direkt verkohlte. Die Vermutung, dass der Bitterstoff aus einem Glukosid abgespalten wurde, bestätigte sich also nicht. Der Sirup drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, reduzierte **Fehling's**che Lösung und vergor vollkommen.

Es wurde nun das Molekular-Drehungsvermögen der Krystalle bestimmt und zu + 63,5° gefunden, gleichfalls des aus denselben durch Inversion hergestellten Sirups, und dieses zu — 21,37° gefunden, beide für die Natriumlinie; sowohl aus den Krystallen, wie aus dem durch Invertieren erhaltenen Sirup wurde mit Phenylhydrazin ein Osazon erhalten, vollständig identisch mit Phenylglukosazon.

Bei der Elementaranalyse lieferten 201 mg der Krystalle 311,4 CO_2 und 122,2 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{22}O_{11}$
C 42,38 %	C 42,1 %
H 6,75 „	H 6,44 „

Die Krystalle gaben weiter alle Reaktionen des Rohrzuckers, umgekehrte Alkaloidreaktionen mit Morphin, Veratrin etc., sodass sie bestimmt aus Rohrzucker bestanden, dem noch eine Spur des Bitterstoffs beigemengt war.

Hieraus erklären sich denn auch wohl die kleinen Differenzen bei der Elementaranalyse und der Bestimmung des Drehungsvermögens zwischen den gefundenen und berechneten Daten. Ueber die Untersuchung der Krystalle D. wird weiter unten berichtet werden, weil ein damit identischer Körper aus der Rinde isoliert wurde.

Bestandteile der Rinde.

Es wurden von der Rinde 500 g zerschnitten, dreimal mit 80%igem Spiritus einige Stunden warm ausgezogen, ausgepresst, die erhaltenen Kolaturen filtriert, der Spiritus abdestilliert und der verbleibende Rest mit Wasser verdünnt, wobei sich ein grünfarbiges Harz (F) absetzte. Dieses wurde mit Chloroform ausgezogen, wobei nach Verdunstung des Chloroforms ein stark grün fluoreszierender amorpher Körper (G) erhalten wurde.

Aus der vom Harz F abfiltrierten Flüssigkeit schied sich beim Eindampfen noch mehr Harz aus; sie gab keine Alkaloidreaktion und hinterliess bis zur Trockne eingedampft einen Rest, der sich mit Schwefelsäure rotbraun, dagegen nicht violett färbte.

Beim Eindunsten der Flüssigkeit, nachdem das ausgefallene Harz völlig durch Filtration beseitigt war, schieden sich Kryställchen ab (H), welche in 90%igem Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich waren, auf dem Platinblech teilweise verbrannten und eine Asche zurückliessen, welche Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Schwefelsäure und Salzsäure enthielt. Ein anderer Teil der Krystalle wurde auf organische Säuren untersucht und mit Sicherheit Oxalsäure gefunden. Die Reaktionen auf Weinsäure und Citronensäure fielen völlig negativ aus, die auf Aepfelsäure war zweifelhaft.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle H abgesetzt hatten, liess auf Zusatz von absolutem Alkohol einen braunen amorphen Körper fallen, welcher völlig geschmacklos war und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde nun mit Chloroform gemischt, in welchem sich jedoch sehr wenig löste. Die dickflüssige Masse liess unter dem Mikroskop wieder Krystalle bemerken, welche sich bei näherer Untersuchung als anorganischer Natur zeigten.

Nach Verdunstung des Chloroforms wurde der Rest in Wasser aufgenommen und eine Flüssigkeit erhalten, welche mit Eiweisslösung, Cinchoninsulfat, Blei- und Kupferacetat, sowie mit Eisenchlorid Niederschläge gab, wodurch die Anwesenheit eines Gerbstoffes erwiesen war. Es wurden nun nochmals 500 g Rinde nach oben beschriebener Art behandelt und die, nach Verdunsten des Alkohols und Abfiltrieren des Harzes F, erhaltene wässerige Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, der erhaltene Niederschlag ausgewaschen und nach Suspendieren in Wasser mit Schwefelsäure zersetzt, diese mit frisch gefälltem Baryumkarbonat fortgenommen und das Ganze filtriert. Das Filtrat liess bei dem Eindampfen zur Trockne ein nicht hygroskopisches, braunes, bitterschmeckendes Pulver (I) zurück.

Das Filtrat von dem Bleiacetat-Niederschlag wurde nun mit Bleiessig ausgefällt, die erhaltene Fällung genau wie die vorige behandelt und dabei schliesslich ein orangegelbes, bitter schmeckendes, schwach hygroskopisches

Pulver (K) erhalten. Aus dem Filtrat vom Bleiessig-Niederschlage wurde das überschüssige Blei durch verdünnte Schwefelsäure, und diese sowie die entstandene Essigsäure durch Baryumkarbonat fortgenommen, und nach Filtration die Flüssigkeit zur Bindung des Bitterstoffs mit frisch geglühter Tierkohle versetzt, weil ein Versuch, durch Verdunstung Krystalle zu erhalten, gänzlich misslungen war, wahrscheinlich durch das entstandene Baryumacetat. Nach acht Tagen war die Flüssigkeit völlig entbittert, die Kohle wurde daher abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen und Pulverisieren mit 96% Spiritus ausgekocht, wobei jedoch nach fünfmaliger Wiederholung noch nicht aller Bitterstoff in den Spiritus übergegangen war. Dieser liess nach dem Abdestillieren einen Rest zurück, in welchem sich nach einigen Tagen im Exsiccator Kryställchen (L) abschieden, welche fast farblos waren, mit Schwefelsäure die violette Reaktion gaben und äusserst bitter schmeckten. Aus der Mutterlauge und Waschflüssigkeit wurden bei Eindunstung noch mehr Krystalle (M) erhalten, jedoch von anderer Krystallform, stark gelb gefärbt und mit Schwefelsäure die violette Reaktion nicht zeigend; sie schmeckten übrigens auch stark bitter. Die Ausbeute war leider verschwindend klein; von den Krystallen L wurden 37 mg, von M 16 mg erhalten.

Immerhin war nun ein Weg gefunden, der zu dem gewünschten Ziele führte, und es wurden 6 kg Rinde in oben beschriebener Weise zu einem dicken wässerigen Extrakt verarbeitet, weil mir in dem Augenblick die Zeit fehlte, die Untersuchung zu Ende zu führen.

Aus verschiedenen Gründen blieb das Ganze in einem Extraktglase einige Jahre stehen, und es zeigte sich, als die Arbeit wieder aufgenommen wurde, dass das Extrakt in Wasser nicht mehr klar löslich war, sondern beim Stehen der Lösung eine Menge Krystalle ausfallen liess, welche nach dem Abfiltrieren und Abwaschen fast farblos waren, auf dem Platinblech erhitzt vollständig verbrannten, sehr bitter schmeckten und mit Schwefelsäure die violette Reaktion sehr schön zeigten, sodass hier ohne viel Mühe der fragliche Bitterstoff erhalten war, welcher sich im Laufe der Jahre infolge seiner Schwerlöslichkeit aus dem Extrakt abgesetzt hatte.

Die Extraktlösung wurde weiter mit neutralem und basischem Bleiacetat ausgefällt, die Niederschläge, wie oben angegeben behandelt, und das letzte Filtrat mittels Kohle von Bitterstoff befreit, wobei noch 27 mg erzielt wurden, sodass im ganzen (Krystalle D der Samen und Krystalle L der Rinde, welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig übereinstimmten) 695 mg vorlagen.

Von den Krystallen M wurden auch dieses Mal noch 25 mg erhalten, sodass die Ausbeute sich auf 41 mg belief.

Das Filtrat von der Tierkohle lieferte beim Eindampfen nichts Besonderes mehr, der Rückstand setzte sich grösstenteils aus Barytsalzen zusammen.

Untersuchung des Körpers I.

Dieser wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, um ihn eventuell noch weiter zu zerlegen, er löste sich jedoch nur in Alkohol und Wasser, und zwar vollständig. Eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, gab nach Neutralisation und Zufügung von essigsaurem Phenylhydrazin beim Erwärmen im Wasserbade eine aus gelben Nadeln bestehende Fällung welche sich bei näherer Untersuchung als Phenylglukosazon herausstellte. Da der ursprüngliche Körper Gerbstoffreaktionen zeigte, lag hier also ein Glykotannoid vor. Zur Ermittelung der anderen Komponente wurde eine Probe mit Kalihydrat geschmolzen, das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand gab alle Phloroglucinreaktionen; der Körper scheint also zur Gruppe der Phloroglukotannoide zu gehören.

Untersuchung des Körpers K.

Auch dieser wurde zur Trennung mit verschiedenen Flüssigkeiten behandelt, wobei jedoch nur in Aceton ein Teil sich löslich erwies, in Alkohol und Wasser war er vollständig löslich. Der in Aceton lösliche Anteil bestand, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, aus lauter gelben, prismatischen, doppeltbrechenden Nadeln, welche mit Salpetersäure rot, mit Eisenchlorid blau wurden, und mit Pyridin eine in gelben Nädelchen krystallisierende Verbindung lieferten, sodass hier höchstwahrscheinlich Ellagsäure vorlag; die Menge war jedoch zu klein zur Ausführung einer Elementaranalyse.

Der in Aceton unlösliche Anteil des Körpers K gab in Wasser gelöst Fällungen mit Cinchoninsulfat, Leim und Eisenchlorid. Bei längerem Kochen mit Fehling'scher Lösung trat Reduktion ein. Zur Ermittelung der Spaltungsprodukte wurden 10 g mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei die Flüssigkeit sich trübte und einen harzigen Körper ausfallen liess, welcher sich in Natronlauge mit dunkelroter Farbe löste und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wurde; konzentrierte Schwefelsäure löste ihn gleichfalls mit roter Farbe. Wahrscheinlich war er als ein Oxydationsprodukt des Gerbstoffs beim Kochen desselben entstanden; dieselbe Substanz wurde in der That auch durch längeres Kochen des ursprünglichen Körpers mit Wasser in einer Abdampfschale erhalten. Das Filtrat, bei oben genannter Inversion mit Schwefelsäure erhalten, wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher einen Körper aufnähm, der bei Verdunstung als orangefarbener Rest zurückblieb und unter dem Mikroskop eine Menge Krystallnadeln zeigte, welche in Wasser leicht löslich waren und alle Reaktionen der Gallussäure gaben.

Nachdem Aether aus der Flüssigkeit nichts mehr aufnahm, wurde diese neutralisiert und mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, wobei ein orangefarbener, amorpher Niederschlag entstand, welcher jedoch nicht krystallisiert zu erhalten war, sodass von einer weiteren Identifizierung des darin enthaltenen Aldehyds abgesehen wurde.

Aus dem Auftreten der Ellagsäure, und eines tanninartigen Körpers, dem Entstehen von Gallussäure bei der Hydrolyse, und dem nicht Vorhandensein von Glukose bei diesem Prozess, ist also zu schliessen, dass ursprünglich Ellagengerbsäure neben einem Gerbstoff, welcher mit Tannin die grösste Aehnlichkeit besitzt, anwesend war.

Wahrscheinlich beruht denn auch auf Anwesenheit der Ellagsäure oder Ellagengerbsäure, der Gebrauch der Samadera-Rinde neben der Rinde von *Morinda citrifol.*, bei der Seidenfärberei durch die Eingeborenen, es sei denn, dass sie als Beize wirkt oder zur Aenderung des Farbentons.

Die Krystalle L

(höchst wahrscheinlich identisch mit dem Körper, der von **Rost van Tonningen** mit dem Namen Samaderin belegt ist).

Die Krystalle waren nur löslich in starkem Alkohol und Aceton, und zwar in ersterem Lösungsmittel zu 0,130%. Bei 245° C. werden die Krystalle weich, schmelzen bei 255° C. (unkorr.) und zersetzen sich bei 260° C. unter Gasentwickelung; sie enthalten kein Krystallwasser.

Sie sind schwach doppeltbrechend[1]) und gehören zum monoklinen System, sie sind optisch negativ. Brechungsindex = 1,624, es sind domatische Plättchen oder Pinakoide. Hierneben treten auch Kombinationen auf von Prismen mit Pyramide und Pinakoid.

Sie sind rechtsdrehend, $[\alpha]_D = + 250^\circ$. Besondere Farbenreaktionen, ausser der genannten Schwefelsäurereaktion, konnte ich nicht auffinden. Salzsäure und Salpetersäure lösen sie mit gelber Farbe. Mit **Fröhde's** Reagenz nimmt man erst die violette Farbenreaktion wahr, nach einiger Zeit fängt die Farbe an zu verblassen, um dann vom Rande aus, nach der Mitte zu, allmählich eine olivengrüne Farbe anzunehmen.

Der Stoff ist stickstofffrei, und wird weder von neutralem noch basischem Bleiacetat gefällt, ebenso wenig von Tannin.

Bei der Verbrennung lieferten:

I. 128,4 mg an H_2O 75,2 und CO_2 294,2 mg
II. 115 „ „ „ 67,1 „ „ 263,2 „

	C	H	O
I.	62,48 %	6,5 %	31,02 %
II.	62,41 „	6,49 „	31,10 „
Im Mittel	62,45 „	6,5 „	31,05 „

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{34}O_{11}$:
C = 62,45 %	C = 62,36
H = 6,5 „	H = 6,1
O = 31,05 „	O = 31,54

---

[1]) Die krystallographische Bestimmung hatte Herr R. van Lier, Assistent an der Polytechnischen Hochschule in Delft, die Liebenswürdigkeit für mich auszuführen.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers musste von einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult oder Beckmann Abstand genommen werden.

Von der noch restierenden Menge wurde ein Teil untersucht, auf etwa vorhandene Karbonyl-Gruppen in der üblichen Weise, mittels Phenylhydrazin, und hierbei eine Verbindung erhalten, welche nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, in gelblichen Nädelchen krystallisierte, welche dem Glukosazon sehr ähnlich waren, und bei 214° C. (unkorr.) schmolzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde die Verbindung noch violett, welche Farbe jedoch sofort in dunkelbraun überging. Das Samaderin muss also eine oder mehr Karbonylgruppen enthalten.

Der letzte Rest wurde zur Bestimmung eventl. vorhandener Methoxyl- und Aethoxylgruppen mit Jodwasserstoffsäure behandelt nach Zeisel, es wurde jedoch kein Jodsilber erhalten, sodass das Samaderin frei von genannten Gruppen ist.

Die Krystalle M.

Wegen der geringen Menge war an eine Elementaranalyse nicht zu denken. Sie lösten sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, ebenso in Natronlauge mit prachtvoll rotvioletter Farbe, sodass vermutlich ein Anthrachinonabkömmling vorlag. Einige Krystalle vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, gaben ein gelbes krystallinisches Sublimat, welches in Natronlauge sich wieder mit rotvioletter Farbe löste und im Spektrum einen grossen Teil des Rot und Gelb absorbierte, ohne jedoch charakteristische Absorptionsstreifen zu zeigen. Hierbei war alles Material verbraucht und enthalte ich mich lieber bei diesen ungenügenden Daten, Vermutungen aufzustellen über die Konstitution des Körpers.

Bestandteile der Wurzel und des Holzes.

Aus 1 Kilo Wurzel wurde mittels 70 % Weingeist ein Extrakt hergestellt von sehr schwach bitterem Geschmack, das bei der näheren Untersuchung nichts Besonderes ergab und grösstenteils aus anorganischen Salzen bestand.

Dahingegen wurde aus 2¼ Kilo Holz (leider stand nicht mehr zu meiner Verfügung) 80 g eines intensiv bitteren Extraktes erhalten, durch Perkolation mit 70 % Weingeist. Ein Teil des Extraktes wurde völlig ausgetrocknet und mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, wobei es an Benzol, Chloroform, Aceton und Aether etwas abgab. Die Verdunstungsrückstände waren jedoch alle amorph und teilweise so gering, dass kaum Hoffnung gehegt werden konnte, in dieser Weise zum Ziele zu gelangen. Der Aether nahm einen sehr schön grün fluorescierenden gelben Farbstoff auf mit schwach bitterem Geschmack, welcher jedoch nicht krystallisiert zu erhalten war.

Unter dem Mikroskop zeigt sich das Extrakt als aus kleinen Kügelchen zusammengesetzt, welche bei Zufliessenlassen von absolutem Alkohol zu einer homogenen Masse in Lösung gingen, in welcher sich nach dem Verdunsten des Alkohols eine Menge rhombischer Plättchen und Rosetten von Prismen abgeschieden hatten. Versuche, diese Krystalle isoliert zu erhalten, schlugen jedoch sämtlich fehl, weil sie sich in Alkohol sofort wieder lösten. Auch die fraktionierte Fällung mit starkem Alkohol führte nicht zur Auffindung eines charakteristischen Körpers, ebenso wenig die Ausfällung mittels neutralem und basischem Bleiacetat, welche hauptsächlich Gerbstoffe und harzige Körper niederschlugen. Das Filtrat von den Bleifällungen war durch direktes Eindampfen nicht zur Krystallisation zu bringen, weshalb es in Wasser aufgenommen und mit Tierkohle behandelt wurde, welche nach dem Abwaschen und Auskochen mit 90 % Alkohol beim Eindampfen eine sirupartige Flüssigkeit lieferte, in welcher sich nach einiger Zeit Krystalle abschieden, welche durch ihre grosse Löslichkeit in Alkohol schwer von der anhängenden Mutterlauge zu reinigen waren. Schliesslich wurden 11 mg der Krystalle von gelber Farbe erhalten, welche sich unter dem Mikroskope als rhombische Prismen darboten.

Weil die Ausbeute so dürftig ausfiel, wurde eine andere Methode versucht, und die zweite Hälfte des Extrakts mit Wasser ausgekocht, bis dieses nichts Bitteres mehr aufnahm, bei welcher Prozedur ca. 50 % des Extrakts ungelöst zurückblieb.

Eine Probe des Filtrats wurde mit Tannin versetzt, wodurch eine Fällung entstand, welche nach dem Auswaschen und Eintrocknen mit Bleihydroxyd beim Auskochen mit Alkohol und Verjagen des letzteren einen Rückstand hinterliess, welcher unter dem Mikroskop Krystalle zeigte von demselben Habitus wie oben aus der Kohle erhalten waren. Das ganze Filtrat wurde nun in dieser Weise behandelt und dabei 21 mg der erwähnten Krystalle erzielt. Sie waren in der Siedehitze löslich in Wasser, sehr leicht in Chloroform und Alkohol, schwerer in Aether, durch diesen wurden sie aus der alkoholischen Lösung ausgefällt. Sie waren in Natronlauge löslich, schmolzen bei 209° C. (unkorr.) und wurden von Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe aufgenommen; der Geschmack war sehr bitter, auf Insekten übten sie eine tödliche Wirkung aus, Frösche wurden gelähmt, ohne dass der Tod erfolgte. Sowohl aus der gefundenen, wie aus der Art, in welcher sie erhalten wurden, lässt sich der wahrscheinliche Schluss folgern, dass der Körper mindestens dem Quassin sehr nahe steht, wenn er damit nicht identisch ist.

Physiologische Wirkung des Samaderins (Krystalle L).

Es wurden 2 mg in sehr verdünntem warmem Alkohol gelöst und einem Frosch *(Rana temporaria)*, 28 g schwer, unter die Haut in den Rücken eingespritzt. Schon nach 5 Minuten traten Vergiftungs-Symptome auf; das Tier sprang nicht mehr so schnell fort bei Berührung; Bauch und Brust berührten den Tisch auf dem das Tier sass, und die Hinterbeine wurden allmählich ganz schlaff; die Atmung wurde sehr frequent; nach 10 Minuten konnte das Tier, nachdem es auf den Rücken gelegt war, sich nicht mehr umdrehen, so dass die motorische Lähmung der willkürlichen Muskeln total war. Auf Reize reagierte das Tier durch sehr oberflächliche, kurz dauernde, krampfartige Kontraktion der willkürlichen Muskeln, wobei das Maul weit aufgesperrt wurde. Der Cornea Reflex verschwand auch allmählich, ebenso die Atmung, welche schliesslich völlig stillstand. Nach 6 Stunden verschwanden die Lähmungssymptome; nach 12 Stunden wurde das Tier unruhig, die Haut wurde trocken und schied an verschiedenen Stellen eine schleimige Flüssigkeit aus; es trat Durchfall ein und nach 36 Stunden verendete das Tier. Offenbar war das Gift durch den Darmkanal ausgeschieden, wobei der Tod eintrat. Einem zweiten Exemplar, 36 g schwer, wurde die fünffache Dosis eingespritzt, wobei dieselben Symptome auftraten, jedoch in schnellerer Reihenfolge und heftiger, sodass der Tod schon nach einer Stunde eintrat. Bei der Oeffnung der Leibeshöhle zeigte sich, dass das Herz stillstand in Systole; die Lungen waren zusammengefallen und der Darmkanal injiziert.

Einem Meerschweinchen von 224 g wurden 25 mg eingespritzt, und traten bei diesem nach einer halben Stunde die Vergiftungssymptome auf wie bei dem Frosch, bestehend in Lähmung der Extremitäten. Das Tier sass zusammengekauert in einer Ecke des Kastens mit gesträubten Haaren, die Atmungsfrequenz war mehr als verdoppelt; auf Reize reagierte der Hinterkörper garnicht mehr, wohl der Vorderkörper. Der Appetit war völlig verschwunden, das Tier schrie fortwährend und bekam starken Durchfall. So blieb der Zustand während 12 Stunden, dann trat Besserung ein und nach Verlauf von 24 Stunden war das Tier wieder normal geworden.

Einem Kaninchen von 783 g wurden gleichfalls 25 mg eingespritzt; bei diesem Tier wurde nur eine schwache Lähmung beobachtet und ein Verschwinden des Appetits, welche Erscheinungen nach 12 Stunden vollständig aufgehoben waren.

Zur Erforschung, ob das Gift in Zirkulation gekommen war und unverändert wieder ausgeschieden wurde aus dem Körper, wurden die Faeces und der Harn vom Meerschweinchen und Kaninchen, beide für sich gesammelt in ausgekochtem Sand, dieser nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Alkohol verjagt und der Rest mit Aceton ausgezogen, dieser verdunstet und der Rest mit kaltem Wasser ausgelaugt zur Entfernung von anorganischen Salzen und der Rückstand mit absolutem Alkohol nochmals behandelt. Nach dem Verdunsten wurde ein grüngelber Rest erhalten, welcher unter dem Mikroskop dieselben monoklinen Säulen zeigt, wie der ursprüngliche Stoff und mit Schwefelsäure auch dieselbe violette Reaktion gab. Der Körper war also, wenn auch nicht vollständig, doch teilweise wieder unverändert aus dem Körper ausgeschieden.

Kurz zusammengefasst hat die Untersuchung der *Samadera Indica* also ergeben:

a) In den Samen:

1. Ein fettes Oel.
2. Ein in Alkohol und Wasser löslicher Eiweisskörper.
3. Rohrzucker.
4. Eine Fehling'sche Lösung direkt reduzierende Zuckerart.
5. Inosit.
6. Ein krystallisierter Bitterstoff mit der wahrscheinlichen Formel $C_{29}H_{34}O_{11}$, welcher die charakteristische violette Schwefelsäure-Reaktion giebt und auf Kaltblüter mehr, auf Warmblüter weniger toxisch wirkt.

b) In der Rinde:

1. Derselbe Bitterstoff, wie in den Samen.
2. Eine in gelben Blättchen krystallisierende bitterschmeckende Masse, wahrscheinlich ein Anthrachinon-Derivat.
3. Ein Gerbstoff zu der Gruppe der Phloroglukotannoide gehörend.
4. Ellagengerbsäure.
5. Ein dem Tannin sehr ähnlicher Gerbstoff.
6. Eine grosse Menge anorganischer Salze.

c) Im Holz:

1. Ein in gelben, rhombischen Prismen krystallisierender bitterschmeckender Körper.
2. Ein Bitterstoff, welcher dem Quassin sehr nahe verwandt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. P. Wijsman in Leiden meinen verbindlichsten Dank abzustatten, für die Ratschläge und die Unterstützung, welche er mir während der ganzen Arbeit so reichlich hat zuteil werden lassen, sowie Herrn Dr. van Sillevoldt, Assistent am pharm. Universitäts-Laboratorium, für die photographischen Aufnahmen der mikroskopischen Präparate.

Zutphen, 15. November 1900.

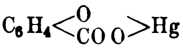
Ueber die Quecksilberbestimmung im offizinellen Hydrargyrum salicylicum.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 23. I. 1901.)

Die jüngst in Kraft getretene IV. Ausgabe des Arzneibuches enthält als neuaufgenommenes Quecksilberpräparat des *„Hydrargyrum salicylicum“*.

Wie der geforderte Quecksilbergehalt des Präparates zeigt, handelt es sich dabei um das vor ca. zehn Jahren durch die chemische Fabrik von Dr. von Heyden erstmals in den Handel gebrachte sogenannte „sekundäre Merkurisalicylat“. Dieses wurde schon im Jahre 1880 von Granval und Lajoux[1]) nebst drei anderen Quecksilbersalicylaten dargestellt und als *„Salicylate mercurique neutre ou basique“* mit der Formel:



$$C_6H_4<\begin{array}{l}O\\CO\,O\end{array}>Hg$$

bezeichnet.

Das Arzneibuch schreibt betreffs der Ermittelung des Quecksilbergehaltes in lakonischer Kürze vor, die mit Kochsalz herbeigeführte Lösung von 0,3 g des Präparates „soll nach dem Ansäuern mit wenig Salzsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff 0,2 g Quecksilbersulfid liefern“. Bei Ausarbeitung einer titrimetrischen Quecksilberbestimmung für dieses Präparat in Form von Quecksilberchlorid, nach der von mir in dieser Zeitschrift[2]) beschriebenen Weise suchte ich die Pharmakopöemethode als Kontrollbestimmung heranzuziehen. Die hierbei gemachten Beobachtungen gaben zu nachstehenden Versuchen Anlass, welche ich im Verein mit Herrn Apotheker A. Schiedt ausführte.

Wie vorgeschrieben, wurde die konzentrierte Quecksilbersalicylat-Chlornatriumlösung mit Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf deren Zusatz sofort ein weisser Niederschlag entstand, der auch durch Erhitzen nicht mehr in Lösung zu bringen war. Es wurde nun ohne Rücksicht auf denselben wieder erkalten gelassen, um wie üblich und offenbar vom Arzneibuche auch beabsichtigt, in der Kälte Schwefelwasserstoff einzuleiten. Hierbei nahm im Verlauf von drei Stunden die Bildung eines weissen, schliesslich ganz schwach gelblich werdenden gallertartigen Niederschlages dauernd zu, hingegen war keine Spur schwarzen Quecksilbersulfids entstanden. Filtratproben der überstehenden Flüssigkeit waren frei von Quecksilber.

---

[1]) Granval et Lajoux, Médicaments chimiques organiques.

[2]) Arch. d. Pharm. 1900, 298.

In einem weiteren Versuche wurde eine wie oben bereitete klare Lösung des Salicylates bei mittlerer Temperatur (wie sie eben beim Verdünnen der heissen Salicylat-Chlornatriumlösung auf 400 ccm entsteht) ohne Salzsäurezusatz mehrere Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Auch hierbei trat keine Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid ein, vielmehr entstand derselbe gallertige Niederschlag, wie in dem vorhergehenden Versuche.

In beiden Proben wurde nun bei Wasserbadtemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet und jetzt begann die allmähliche Abscheidung schwarzen Sulfides, das sich zunächst zwischen der weissgallertigen Masse durch die ganze Flüssigkeitsmenge hindurch in Suspension erhielt, schliesslich aber nach dem Verschwinden dieser sich in schwarzen Flocken zu Boden setzte.

Die Ergebnisse einiger quantitativen Bestimmungen mit je 0,3 g Substanz, bei denen das Quecksilbersulfid auf gewogene Filter gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen worden, waren folgende:

I. Vor dem Fällen mit Salzsäure angesäuerte Probe lieferte nach 1½ stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze 0,2293 g Sulfid = 65,89 % Quecksilber. Eine abermalige Wägung nach langandauerndem Auswaschen mit Alkohol und Aether ergab 0,2278 g Quecksilbersulfid = 65,46 % Quecksilber.

II. Ebenfalls angesäuerte Probe lieferte nach dreistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze 0,2113 g Quecksilbersulfid = 60,7 % Quecksilber.

III. Eine vor dem Fällen nicht angesäuerte Probe lieferte nach 1½ stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze 0,2043 g Quecksilbersulfid = 58,71 % Quecksilber.

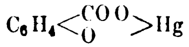
Die 0,3 g Substanz entsprechende theoretische Menge Quecksilbersulfid ist 0,2071 g = 59,52 % Quecksilber, welche vom Arzneibuche wohl aus praktischen Gründen auf 0,2 g festgesetzt (= 57,47 % Quecksilber) ist.

Die richtigen Arbeitsbedingungen waren somit bei II und III getroffen worden, wobei sich beobachten lässt, dass die Umsetzung beim Arbeiten in neutraler Lösung rascher erfolgt als in saurer.

Probe I enthielt offenbar noch unzersetztes Salicylat.

Es musste nun interessieren, die eigenartigen Zwischenprodukte zu ermitteln, welche beim Versetzen mit Salzsäure einerseits, beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Kälte andererseits erhalten worden waren.

Dieselben wurden in grösseren Quantitäten durch Fällen einer Quecksilbersalicylat-Chlornatriumlösung mit verdünnter Salzsäure bez. Schwefelwasserstoff in der Kälte dargestellt und näher untersucht. Es zeigte sich, dass der beim Fällen mit HCl erhaltene Körper chlorhaltig, die aus der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte hervorgegangene Substanz schwefelhaltig war. Die Natur dieser Körper musste unter Zugrundelegung der Formel



$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}COO\\O\end{smallmatrix}>Hg$$

für das offizinelle Präparat völlig unerklärlich bleiben, ebenso wie die schon lange erkannte eminente Widerstandsfähigkeit desselben gegen chemische Agentien überhaupt, aus der sich ja auch die Bezeichnung *Salicylate de mercure dissimulé* herleitet. Es ist das Verdienst O. Dimroth's als erster darauf hingewiesen zu haben, dass hier ohne Zweifel ein Fall direkter Einführung des HgX^1 - Restes in den aromatischen Kern vorliegt, wie er solche Körper in grosser Anzahl beschreibt.[1])

Da Herr Dr. Dimroth, wie er mir mitteilt, inzwischen die Bearbeitung des Salicylates bezüglich dessen Konstitution selbst in die Hand genommen hat, so sehen wir selbstredend von jeder dies betreffenden Erörterung ab und sollen lediglich die vom rein analytischen Standpunkte aus gewonnenen und interessierenden Daten berücksichtigt werden.

Es sei darum auch bezüglich obiger Intermediärprodukte nur soviel erwähnt, dass die in der Soda-Salpeterschmelze quantitativ ermittelten Chlor- bezw. Schwefelmengen sich den Formeln $C_7H_5O_3 \cdot HgCl$ und $C_7H_5O_3 \cdot HgSH$ anpassen.

Erstere Verbindung ist identisch mit dem schon von Bernh. Fischer erwähnten Körper „unbekannter Zusammensetzung“, der beim Versetzen von Merkurisalicylat mit Salzsäure entsteht.

Letztere Verbindung besitzt erhebliche Neigung besonders beim Erwärmen schwarzes Schwefelquecksilber abzuspalten, infolgedessen die Farbe über Gelb und Braun mehr und mehr in Schwarz übergeht. Ohne Zweifel bildet sich also auch bei der Behandlung einer Quecksilbersalicylatlösung mit Schwefelwasserstoff in der Hitze zunächst dieser Körper, wird aber augenblicklich wieder zerlegt.

O. Dimroth hat an einer Reihe der von ihm beschriebenen Körper nachgewiesen, dass dieselben alkoholische Jodlösung entfärben, indem das Quecksilber abgespalten und durch Jod ersetzt wird.

Es lag nahe für analytische Zwecke des Quecksilbersalicylates hiervon Gebrauch zu machen und zu konstatieren, ob die Umsetzung hierbei eine quantitative ist bezw. konstante Werte ergiebt.

Unter den zahlreich angestellten Versuchsmodifikationen, welche alle gleiche Analysenwerte lieferten ist nachstehende die einfachste:

---

[1]) Berl. Ber. 31, 2154; 32, 758.

0,3 g Salicylat wurden mit etwas Wasser angerieben in 25 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung hineingespült, gut verschlossen eine Stunde lang stehen gelassen und hierauf das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Verbrauch an Thiosulfat belief sich auf 9,45 ccm. Es waren also 16,55 ccm n/$_{10}$-Jodlösung verbraucht worden. Dieses Resultat blieb innerhalb sehr unbedeutender Schwankungen (16,5—16,8 ccm), bei selbst dargestellten, wie durch den Handel bezogenen Präparaten dasselbe, gleichgiltig ob nach ein- oder bis zu 15stündigem Stehen titriert wurde.

Ein nach den derzeit üblichen Methoden dargestelltes Präparat wird also pharmakopöegerecht sein, sofern es diesen Jodwert aufweist.

Theoretisch erfordert 1 Mol. Salicylat 2 Atome Jod; also

336 g Salicylat = 254 g Jod,
16,8 „ „ = 12,7 „ = 1000 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung,
0,0168 „ „ = 1 ccm n/$_{10}$-Jod,
0,3 „ „ = 17,85 „ Jod.

Woher der analytische Unterwert rührt erhellt aus folgendem: Wie mit allen Haloidsalzen so geht das Quecksilbersalicylat auch mit Jodkalium eine lösliche Verbindung ein. Es erfolgt daher auch beim Zusammengiessen der Salicylatanreibung mit der jodkaliumhaltigen volumetrischen Jodlösung sofortige Klärung. Bei einigen etwas modifizierten Titrationsversuchen wurde nun das Salicylat zunächst mit Jodkalium und etwas Wasser zusammengerieben und dann erst in die volumetrische Jodlösung verbracht. Hierbei liess sich die Wahrnehmung machen, dass an den Kontaktstellen von Jodkalium und Salicylat eine leichte Gelbfärbung auftritt, die jedoch sehr rasch wieder verschwindet.

Offenbar entsteht hierbei also etwas Quecksilberjodid, das sich alsbald in dem überschüssigen Jodkalium auflöst. Die solchermafsen reagierende Quecksilbermenge entzieht sich selbstredend der Titration. Andererseits kann sie nicht dem sogenannten „sekundären Merkurisalicylate“ entstammen, sondern nur einem normal reagierenden Quecksilbersalze. Um nun zu ermitteln, dass das reine „sekundäre Merkurisalicylat“ richtige Titrationswerte liefert, wurde eine Probe des offizinellen Präparates in schwacher Natronlauge gelöst, die leicht getrübte Lösung blank filtriert und mit Essigsäure wieder gefällt. Nach B. Fischer scheidet sich hierbei das „Hydrargyrum salicylicum“ unverändert wieder ab[1]).

Von dem Begleitkörper war anzunehmen, dass er wie durch Jodkalium so auch durch Alkali umgesetzt würde. Hierbei gebildetes Quecksilberoxyd konnte aus der natronalkalischen Lösung durch Filtration ausgeschieden, bei der Wiederfällung mit Essigsäure etwa freiwerdende Salicylsäure durch Waschen des Niederschlags mit Alkohol entfernt werden. Thatsächlich erforderte denn auch ein dieser maſsen behandeltes Präparat wie oben angegeben titriert, 17,6—17,8 ccm $^{n}/_{10}$-Jodlösung (theoretisch 17,85).

---

[1]) Neuere Arzneimittel 1893, 47.

Eine einfache Darstellungsweise für ein einheitliches *Hydrargyrum salicylicum* bezw. richtiger *salicylatum* wird man gewiss von O. Dimroth zu erwarten haben dürfen, wie überhaupt zu wünschen wäre, dass dessen praktisch bedeutsamen Arbeiten auf diesem Gebiete die Anregung geben, dass die zahlreichen medizinisch verwerteten aromatischen Quecksilberpräparate in chemisch einheitlicher Form in den Handel gebracht werden.

Philos. Abteilung des Chem. Univ.-Laborat. Freiburg i. B

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Verbesserung des Küster'schen Schwefelwasserstoffapparates.

Von G. Frerichs.

Vor etwa $1^{1}/_{2}$ Jahren wurde im pharm.-chem. Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig der von Küster[1]) beschriebene Schwefelwasserstoffapparat eingerichtet. Derselbe zeigte aber im Gebrauche leider verschiedene Mängel, obgleich er sich bei sachgemässer Behandlung ganz gut bewährte. Der Hauptmangel des Küster'schen Apparates besteht darin, dass im Anfang der Benutzung gleich eine grosse Menge Salzsäure auf das Schwefeleisen gelangt, da ja die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht momentan erfolgt und den Zufluss von Säure zur rechten Zeit aufhebt. Es tritt hierdurch nur zu leicht der Fall ein, dass eine grosse Menge von Schwefelwasserstoff rückwärts durch die Säure aus dem Apparat entweicht. Man kann den allzu starken Säurezufluss einigermaſsen dadurch hemmen, dass man das Säurereservoir des Apparates nur wenig höher stellt, als die das Schwefeleisen enthaltende Flasche. Es genügt dann aber auch wieder ein um so geringerer Druck, um das Gas rückwärts austreten zu lassen. Diesem Uebelstande glaube ich durch folgende einfache Einrichtung abgeholfen zu haben. Wie die Abbildung zeigt, ist zwischen dem Säurereservoir A und der das Schwefeleisen enthaltenden Flasche C eine Flasche eingeschaltet, welche durch einen unteren Tubus mit der Schwefeleisenflasche in Verbindung steht. Diese Flasche trägt in der oberen Oeffnung einen 3fach durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung das durch einen Hahn abschliessbare Säurezuflussrohr geht. Die zweite Bohrung trägt ein kurzes gerades oder gebogenes Glasrohr, welches durch einen kurzen Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen ist. Die dritte Bohrung trägt ein umgekehrtes Bunsenventil, welches man in bekannter Weise aus einem Stückchen Gummischlauch herstellt und in einem weiteren Glasrohr mit einem Gummistopfen befestigt, wie aus der Figur 2 hervorgeht. Dieses Ventil gestattet wohl den Eintritt von Luft in die Flasche B, nicht aber den Austritt von Schwefelwasserstoff, falls derselbe durch die Säure zurückgedrückt wird.

---

[1]) Journ. pr. Chem. **48**, 595.

Um nun bei geschlossenen Hähnen dem etwa noch entwickelten Schwefelwasserstoff einen Ausweg zu verschaffen, habe ich an dem 3. Tubus der das Schwefeleisen enthaltenden Flasche einen Notauslass (E) angebracht, welcher aus einem Glaszylinder mit Quecksilber besteht, in welches das aus der Schwefeleisenflasche führende Glasrohr etwa 5—10 cm tief eintaucht. Um den durch diesen Notauslass entweichenden Schwefelwasserstoff zu verwerten, kann man denselben in Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit leiten. Zweckmässig ist es dann, das in die Natronlauge eintauchende Glasrohr mit einer kugelförmigen Erweiterung zu versehen, welche ein Uebersteigen der Lauge in den Quecksilberzylinder verhindert. Die Benutzung des Apparates gestaltet sich nun folgendermafsen: Zunächst füllt man die Flasche B aus dem Säurereservoir A, indem man den Hahn a und den Quetschhahn b öffnet; der Hahn c muss hierbei geschlossen sein. Nach der Füllung von B werden die Hähne a und b wieder geschlossen und der Hahn c zunächst nur so weit geöffnet, dass die Säure tropfenweise zum Schwefeleisen fliesst. Darauf öffnet man den Hahn e und den zum Einleiten von Schwefelwasserstoff bestimmten Hahn, worauf der Säurezuflusshahn c ganz geöffnet werden kann. Der Säurezufluss hört nach kurzer Zeit auf, um wieder zu beginnen, wenn der Druck nachlässt. Es kann allerdings vorkommen, dass der Zufluss nicht sofort wieder eintritt, dann hat man nur nötig, den Abflusshahn e für die verbrauchte Lauge einige Sekunden zu öffnen, worauf die Säure sofort wieder zufliesst. Um die verbrauchte Lauge ganz abzulassen, lässt man zunächst noch etwas Säure einfliessen und schliesst dann die Hähne c und d. Das entwickelte Gas treibt dann leicht die Lauge aus dem Ablasshahn e heraus. Die Höhe des in der Waschflasche D angebrachten Steigerohres ist so bemessen, dass die Wassersäule den Druck der Quecksilbersäule des Notauslasses überwinden kann, damit das Wasser nicht aus dem Steigerohr austreten kann. Will man, wie bei dem Küster'schen Apparat, gleichzeitig Schwefelwasserstoffwasser

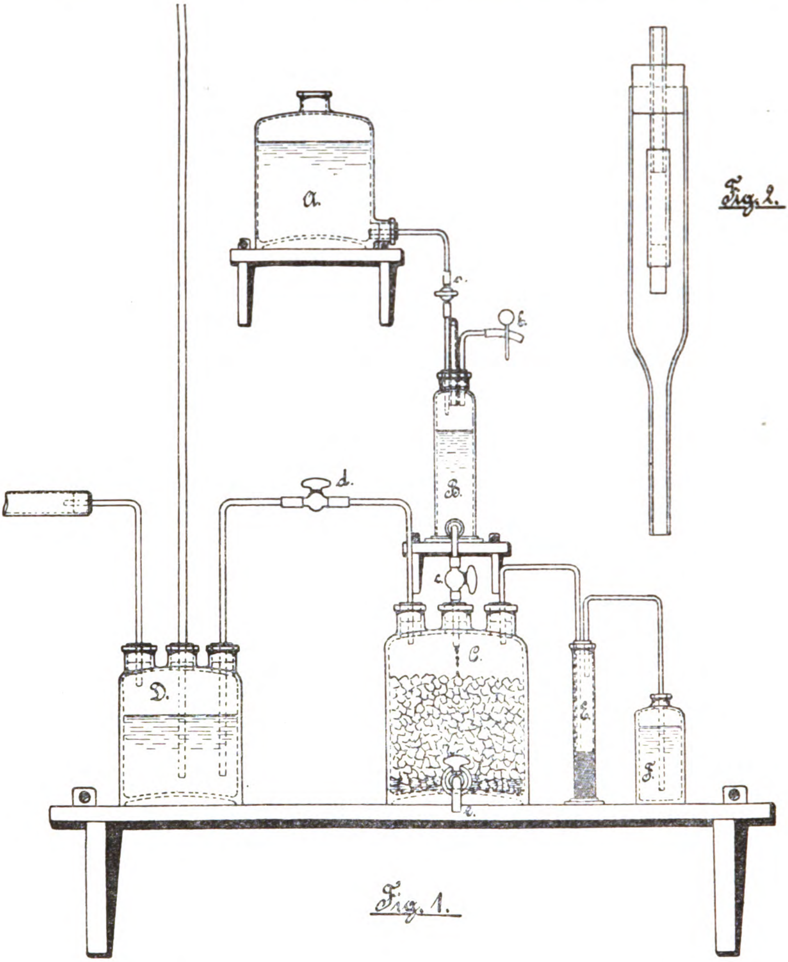


Fig. 2.

Fig. 1.

gewinnen, so schaltet man zwischen C und D eine Waschflasche ein und wählt für D eine Flasche, welche mit einem unteren Tubus zum Ablassen des Wassers versehen ist. Ferner möchte ich noch auf eine kleine Einrichtung aufmerksam machen, welche an allen Gasentwickelungsapparaten getroffen werden kann, um einen ruhigen Gasstrom zu erhalten. Wie bekannt, lässt sich ein Gasstrom durch einen Glashahn schwer regulieren, und namentlich Anfänger leiten den Schwefelwasserstoff meistens in sehr starkem Strome ein, wodurch nicht nur eine Belästigung der Geruchsorgane, sondern auch eine nicht unwesentliche Verschwendung von Material bewirkt wird. Diesem kann nun leicht dadurch abgeholfen werden, dass man, wie ich es in einem chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen sah, das letzte Ende des Gasableitungsrohres mit Baumwolle verstopft, indem man mit einem dünnen Glasstabe so lange kleine Watteflocken hineinpresst, bis auch bei völlig geöffnetem Hahn und starkem Druck das Gas in ruhigem Strome austritt.

Der oben beschriebene Apparat hat seit 5 Monaten bei starker Benutzung ohne Unterbrechung tadellos funktioniert und sich vor dem ursprünglichen Küster'schen Apparat durch grosse Sparsamkeit an Säure und Schwefeleisen auszeichnet. Bei einer Grösse von etwa 5 Liter für die Flasche C reichte eine einmalige Füllung mit Schwefeleisen für 3 Monate aus.

Mitteilung aus dem pharm.-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ueber arrylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen.

Von J. Troeger und O. Linde.

(Eingegangen am 10. I. 1901.)

Von schwefelhaltigen organischen Säuren sind die bekanntesten die Sulfo- oder Sulfonsäuren, welche die Gruppe SO^2OH an ein Radikal gebunden enthalten. Durch Behandlung der Sulfonchloride mit Zinkstaub gelangt man zu den durch die Gruppe SO^2H gekennzeichneten Sulfinsäuren. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie reduzierend wirken. Durch Addition von Schwefel entstehen aus den Sulfinsäuren die Glieder der 3. Reihe, der Thiosulfonsäuren, mit der Gruppe SO^2SH, welche in freiem Zustande nicht, in Salzform aber wohl beständig sind.

Nach ihren Bildungsweisen und ihren Reaktionen kann man die Alkalisalze der Arrylthiosulfonsäuren[1]) als Analoga der Alkalisalze der unterschwefligen Säure oder Thiosulfonsäure betrachten.

$(C^6H^5)SO^2SNa$	$(NaO)SO^2SNa$
Benzolthiosulfonsaures Natrium.	Natriumthiosulfat.

Wir können uns diese organischen thiosulfonsauren Salze sogar direkt vom Natriumthiosulfat ableiten, indem wir den Rest (O Na) im Thiosulfat durch ein beliebiges organisches Radikal, z. B. C^6H^5, ersetzt denken.

Es entsprechen nun ferner die Salze der Sulfinsäuren der organischen Chemie den Salzen der schwefligen Säure,

$(C^6H^5)SO^2Na$	$(NaO)SO^2Na$
Benzolsulfinsaures Natrium	Schwefligsaures Natrium,

und die freien Sulfinsäuren zeigen dieselbe bleichende und reduzierende Wirkung, wie die schweflige Säure; die Sulfinsäuren werden, indem sie reduzierend wirken, zu Sulfonsäuren oxydiert, die schweflige Säure geht dabei ganz analog in Schwefelsäure über.

$$(C^6H^5)SO^2H + O = (C^6H^5)SO^2OH,$$
$$HO \cdot SO^2H + O = HO \cdot SO^2OH.$$

Zwischen den thiosulfonsauren und sulfinsauren Salzen einerseits und den unterschwefligsauren und schwefligsauren Salzen andererseits bestehen nun insofern noch Analogien, als man nach dem gleichen Verfahren die sulfinsauren Salze in thiosulfonsaure und die schwefligsauren in unterschwefligsaure Salze verwandeln kann. So giebt schwefligsaures Natrium beim Kochen seiner Lösung mit Schwefelblumen das unterschwefligsaure Natrium:

$$SO^3Na^2 + S = S^2O^3Na^2.$$

Sulfinsaure Salze geben beim Kochen mit Schwefel in analoger Weise die Salze der Thiosulfonsäuren:

$$(C^6H^5)SO^2Na + S \quad = \quad (C^6H^5)SO^2SNa.$$

Benzolsulfinsaures Natrium Benzolthiosulfonsaures Natrium.

Man kann nach Spring[2]) aber auch Natriumthiosulfat erhalten, indem man schwefligsaures Natrium und Natriumsulfid mit Jod behandelt:

$$SO^3Na^2 + Na^2S + J_2 = NaS \cdot SO^3Na + 2\,NaJ.$$

Lässt man in entsprechender Weise auf sulfinsaures Salz bei Gegenwart von Schwefelnatrium Jod einwirken, so entsteht, wie R. Otto und J. Troeger[3]) gezeigt haben, das entsprechende thiosulfonsaure Salz:

$$(C^6H^5)SO^2Na + Na^2S + J_2 = (C^6H^5)SO^2SNa + 2\,NaJ.$$

---

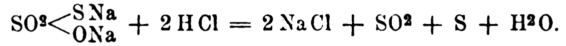
[1]) Wenn man mit „Alkyl" ein organisches Radikal überhaupt bezeichnet, so ist unter „Arryl" (zusammengezogen aus aromatisch und Radikal) nach Vorländer ein solches der Benzolreihe zu verstehen, z. B. C^6H^5, C^7H^7, $C^{10}H^7$.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **7** (1874), S. 1161.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24** (1891), S. 1132.

Aber nicht nur nach ihren Bildungsweisen sind die arrylthiosulfonsauren Salze Analoga der unterschwefligsauren Salze, sondern auch nach ihren Reaktionen. So ist z. B. eine freie Arrylthiosulfonsäure eben so wenig existenzfähig, wie die freie Thiosulfonsäure oder unterschweflige Säure. Arrylthiosulfonsäure zerfällt, sobald man sie aus ihren Salzen durch Zusatz von Mineralsäure in Freiheit setzen will, in Arrylsulfinsäure und freien Schwefel, die unterschweflige Säure in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser:

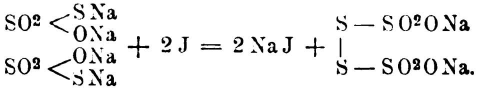
$$(C^6H^5)SO^2SNa + HCl = NaCl + (C^6H^5)SO^2H + S.$$



$$SO^2<\begin{matrix}SNa\\ONa\end{matrix} + 2HCl = 2NaCl + SO^2 + S + H^2O.$$

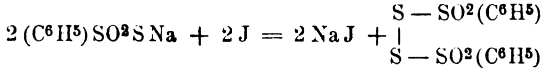
Die in ersterem Falle entstandene freie Sulfinsäure kann man der Flüssigkeit mittelst Aether entziehen und an der bleichenden Wirkung, welche sie Lackmuspapier gegenüber zeigt, erkennen.

Eine weitere Analogie besteht ferner in dem Verhalten gegen Jodlösung. Unterschwefligsaures Natrium und Jod setzen sich glatt um zu Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium:

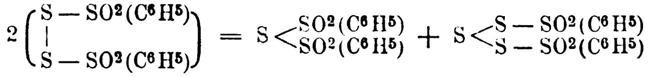


$$\begin{matrix}SO^2<\begin{matrix}SNa\\ONa\end{matrix}\\ SO^2<\begin{matrix}ONa\\SNa\end{matrix}\end{matrix} + 2J = 2NaJ + \begin{matrix}S-SO^2ONa\\|\\S-SO^2ONa.\end{matrix}$$

Arrylthiosulfonsaure Salze und Jod reagieren nach R. Otto und J. Troeger[1]) gleichfalls unter Bildung einer sog. Tetrathion-Verbindung, die allerdings nach ihrer Entstehung teilweise in Tri- und Pentathion-Verbindung zerfällt.

1. 

$$2(C^6H^5)SO^2SNa + 2J = 2NaJ + \begin{matrix}S-SO^2(C^6H^5)\\|\\S-SO^2(C^6H^5)\end{matrix}$$

2. 

$$2\begin{pmatrix}S-SO^2(C^6H^5)\\|\\S-SO^2(C^6H^5)\end{pmatrix} = S<\begin{matrix}SO^2(C^6H^5)\\SO^2(C^6H^5)\end{matrix} + S<\begin{matrix}S-SO^2(C^6H^5)\\S-SO^2(C^6H^5)\end{matrix}$$

Abgesehen von diesem Zerfall, der durch die zweite Gleichung zum Ausdruck gebracht wird, ist also in der Bildung dieser Tetrathion-Verbindungen vollständige Analogie vorhanden. Ja, man kann sogar, wie wir in unserer vorläufigen Mitteilung[2]) gezeigt haben, auf dieses Verhalten der arrylthiosulfonsauren Salze gegen Jod ein titrimetrisches Verfahren gründen.

Schliesslich sei noch auf das analoge Verhalten hingewiesen, welches arrylthiosulfonsaure Salze und unterschwefligsaures Natrium dem Chlorsilber gegenüber erkennen lassen. Unterschwefligsaures Natrium löst, wie bekannt, Chlorsilber unter Bildung eines Doppelsalzes auf. Auch eine wässerige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium vermag bei Siedehitze Chlorsilber zu lösen; beim Erkalten scheidet sich alsdann ein Doppelsalz von benzolthiosulfonsaurem Silber und benzolthiosulfonsaurem Kalium ab [1]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24 (1891), S. 1126.

[2]) Arch. d. Pharm. 1900, Bd. 238, S. 4.

Die arrylthiosulfonsauren Salze, welche wir zu den weiter unten beschriebenen Umsetzungen verwendeten, wurden nicht, wie oben angedeutet, aus den sulfinsauren Salzen durch Kochen mit Schwefel gewonnen, sondern durch Einwirkung von wässeriger Kaliumsulfidlösung auf Arrylsulfonchloride. Behandelt man Arrylsulfonsäuren bezw. deren Salze mit äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid bei mässiger Wärme, so erhält man die Arrylsulfonchloride gemäss der Gleichung:

$$R\cdot SO^2ONa + PCl^5 = R\cdot SO^2Cl + POCl^3 + NaCl.$$

Nach vollendeter Reaktion beseitigt man durch Eingiessen des Reaktionsprodukts in viel Wasser und Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion das Phosphoroxychlorid wie auch das Chlornatrium. Die so gewonnenen Arrylthiosulfonchloride bilden teils dicke, ölige Flüssigkeiten, die sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen, teils feste Körper.

Trägt man nun derartige Sulfonchloride in eine möglichst konzentrierte, wässerige Kaliumsulfidlösung in kleinen Anteilen ein, so erfolgt entweder direkt oder bei gelindem Erwärmen eine Umsetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$R\cdot SO^2Cl + K^2S = R\cdot SO^2SK + KCl.$$

In Wirklichkeit ist der Verlauf des Prozesses zwar noch etwas anders; wenigstens soll sich beim Eintragen des Sulfonchlorids in die konzentrierte Kaliumsulfidlösung zuerst sulfinsaures Salz bilden, und dieses dann durch Aufnahme von Schwefel in thiosulfonsaures Salz übergehen. So kommt schliesslich doch der Bildungsprozess der thiosulfonsauren Salze auf die eingangs erwähnte Darstellungsmethode, Kochen der sulfinsauren Salze mit Schwefel, hinaus, trotzdem man von ganz anderen Ausgangsmaterialien ausgeht. Im übrigen sei erwähnt, dass die Anlagerung von Schwefel an sulfinsaures Salz sehr schwer von statten geht, wenn man den ersteren als präzipitierten Schwefel anwendet, während dieselbe nach der Kaliumsulfidmethode leicht erfolgt.

Um auf die Darstellung der thiosulfonsauren Salze mittelst der Sulfonchloride zurückzukommen, sei noch erwähnt, dass man mit dem Eintragen des Sulfonchlorids in die wässerige Kaliumsulfidlösung unter zeitweiligem Erwärmen und Umschütteln fortfährt, bis kein suspendierter Schwefel in der Flüssigkeit mehr enthalten ist und letztere schliesslich völlig neutral reagiert. Den Eintritt der neutralen Reaktion erkennt man meist daran, dass die anfangs dunkle Lösung heller wird. Sollte man zuviel Sulfonchlorid eingetragen haben, sodass die Flüssigkeit saure Reaktion zeigt, so kann man leicht durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumsulfidlösung den neutralen Punkt wieder erreichen, wie sich umgekehrt bei schwach alkalischer Reaktion der Flüssigkeit durch wenig Sulfonchlorid die neutrale Reaktion unschwer erlangen lässt. Ist somit eine neutral reagierende Flüssigkeit erzielt, so dunstet man die Salzlösung auf dem Wasserbade ein und trennt das in heissem Alkohol leicht lösliche thiosulfonsaure Salz von dem beigemengten Chlorkalium durch Auskochen der Salzmasse mit Alkohol.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **24** (1891), S. 1492.

Durch Einengen der alkoholischen Auszüge gewinnt man schliesslich das thiosulfonsaure Salz, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen ist. In Wasser sind die arrylthiosulfonsauren Alkalisalze schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Wird eine solche wässerige Salzlösung erwärmt, oder lässt man sie längere Zeit stehen, so tritt eine von Schwefelausscheidung begleitete partielle Zersetzung ein.

Da, wie aus der Litteratur ersichtlich, die Salze organischer Basen sich mit Natriumthiosulfat zu gut krystallisierenden unterschwefligsauren Salzen umsetzen lassen, so haben wir versucht, auf analoge Weise zu arrylthiosulfonsauren Salzen organischer Basen zu gelangen und über derartige Salze bereits in einer vorläufigen Mitteilung¹) berichtet. Die betr. Versuche sind inzwischen fortgeführt worden, und es soll in dem experimentellen Teile dieser Arbeit näheres hierüber mitgeteilt werden. Von arrylthiosulfonsauren Salzen verwendeten wir die Kaliumsalze der Benzolthiosulfonsäure, der p-Toluolthiosulfonsäure, der α- sowie der β-Naphtalinthiosulfonsäure. Von Salzen organischer Basen kamen solche der Alkaloide, sowie verschiedener anderer, einsäuriger und zweisäuriger Basen zur Verwendung. Der unserer Arbeit zu Grunde liegende Gedanke war, festzustellen, inwieweit sich diese thiosulfonsauren Salze zur Isolierung bezw. zur Trennung von organischen Basen, speziell von Alkaloiden, benutzen lassen. In unserer vorläufigen Mitteilung haben wir schon berichtet, dass das Berberin sich aus seinen wässerigen Salzlösungen quantitativ mittelst β-naphtalinthiosulfonsauren Kaliums abscheiden und sogar indirekt maſsanalytisch bestimmen lässt. Ob auch andere thiosulfonsaure Salze sich quantitativ ausfällen lassen, ist, obgleich wahrscheinlich, jedoch vorläufig nicht näher untersucht worden, da bei der Abscheidung und Reinigung solcher Alkaloidsalze zuweilen Schwierigkeiten eintraten, die uns veranlassten, diese Frage zunächst unberücksichtigt zu lassen. Aus dem-

---

¹) Arch. d. Pharm. 1900, Bd. 238, S. 4.

selben Grunde musste auch einstweilen die Frage unerledigt bleiben, ob sich diese thiosulfonsauren Salze zur Trennung von Alkaloiden verwenden lassen. In fast allen Fällen waren die von uns erhaltenen arrylthiosulfonsauren Salze schwerlösliche bezw. unlösliche Produkte, von denen allerdings, wie dies der experimentelle Teil zeigt, einige zunächst als zähe, ölige Fällungen erhalten wurden, die nur durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden können. Von grossem Interesse ist das ganz verschiedene Verhalten einzelner Alkaloide gegen arrylthiosulfonsaure Alkalisalze und der Einfluss der in den Arrylthiosulfonsäuren vorhandenen Radikale auf die Beschaffenheit der erhaltenen Produkte.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Berberins.

Salzsaures Berberin setzt sich in wässeriger Lösung, wenn es mit einer wässerigen Lösung von arrylthiosulfonsauren Alkalisalzen gemischt wird, glatt zu arrylthiosulfonsauren Berberinsalzen um, und zwar werden das p-toluolthiosulfonsaure sowie das β-naphtalinthiosulfonsaure Berberin quantitativ ausgefällt, sobald man das betr. Alkalisalz im Ueberschuss anwendet. Durch benzolthiosulfonsaures und α-naphtalinthiosulfonsaures Alkali wird Berberin jedoch nicht quantitativ abgeschieden; denn selbst wenn arrylthiosulfonsaures Alkali in grossem Ueberschuss verwendet wurde, zeigte das Filtrat vom Niederschlage die für Berberinsalze charakteristische gelbe Färbung.

Benzolthiosulfonsaures Berberin, $C^{26}H^{28}NS^2O^6 = C^{20}H^{17}NO^4 \cdot C^6H^5SO^2SH$. Das Salz fällt sofort als mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag aus, wenn man benzolthiosulfonsaures Kalium und Berberinhydrochlorid in wässeriger Lösung zusammenbringt. Der Niederschlag lässt sich aus heissem Wasser, in dem er leichter löslich ist, als die nachstehend aufgeführte Toluolverbindung, umkrystallisieren und liefert dann feine, gelbe, glänzende Krystallnadeln. In heissem Alkohol ist das Salz leichter löslich, als in Wasser. Zur Analyse wurde es wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse.

0,2410 g Substanz gaben 0,2192 g $BaSO^4$, entsprechend 0,030105 g S = 12,49 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{26}H^{28}NS^2O^6$:	Gefunden:
S = 12,57 %	12,49 %.

p-Toluolthiosulfonsaures Berberin, $C^{27}H^{25}NS^2O^6 + H^2O = C^{20}H^{17}NO^4 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH + H^2O$. Man erhält dieses Salz als chromgelben Niederschlag, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Berberinhydrochlorid eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete, klare, wässerige Lösung von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium giebt. Das

Filtrat von dem erhaltenen Niederschlage ist vollkommen farblos, wenn das Alkalisalz im Ueberschuss angewendet wurde, ein Beweis dafür, dass die Fällung quantitativ erfolgt. Aus sehr viel heissem Wasser lässt sich das Salz umkrystallisieren und scheidet sich aus der erkalteten Lösung in gut ausgebildeten Krystallen ab. Die Mutterlauge von diesen Krystallen zeigt deutliche Gelbfärbung, enthält also noch wesentliche Mengen von dem toluolthiosulfonsauren Berberin.

Nachstehende Analysen bestätigen die obige Zusammensetzung.

I. 0,5418 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0182 g Wasser, entsprechend 3,36 % H^2O.

II. 0,1092 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,0971 g $BaSO^4$, entsprechend 0,01334 g S = 12,21 % S.

III. 0,1510 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,3455 g CO^2, entsprechend 0,094227 g C = 62,40 % C und 0,0671 g H^2O, entsprechend 0,00745 g H = 4,93 % H.

IV. 0,2660 g der lufttrockenen Substanz gaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21,5° und 760 mm Druck, entsprechend 2,9 % N.

Berechnet auf die Formel $C^{27}H^{25}NS^2O^6 + H^2O$:	Gefunden: I.	IV.
H^2O = 3,33 %	3,36 %	—
N = 2,58 „	—	2,9 %

Berechnet auf die Formel $C^{27}H^{25}NS^2O^6$:	Gefunden: II.	III.
C^{27} = 324 = 61,95 %	—	62,40 %
H^{25} = 25 = 4,78 „	—	4,93 „
N = 14 = 2,67 „	—	—
S^2 = 64 = 12,23 „	12,21 %	—
O^6 = 96 = 18,36 „	—	—
523 = 99,99 %		

α-Naphtalinthiosulfonsaures Berberin, $C^{30}H^{25}NS^2O^6 = C^{20}H^{17}NO^4 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$. Entsteht beim Zusammenbringen der Komponenten als gelber Niederschlag. Die Ausfällung erfolgt nicht quantitativ. In heissem Wasser ist das Salz schwer löslich; leichter löslich ist es in heissem Alkohol. Aus sehr viel heissem Alkohol scheidet es sich allmählich in sternförmig gruppierten gelben Nadeln aus.

Analyse.

0,0860 g Substanz gaben 0,0736 g $BaSO^4$, entsprechend 0,010108 g S = 11,75 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{30}H^{25}NS^2O^6$:	Gefunden:
11,45 % S	11,75 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Berberin, $C^{30}H^{25}NS^2O^6$. Die Abscheidung dieses Salzes erfolgt quantitativ, wenn man das naphtalinthiosulfonsaure Kalium im Ueberschuss zu einer wässerigen Berberinhydrochloridlösung fügt. Aus Wasser, in dem das Salz sehr schwer löslich ist, lässt es sich in gelben Krystallnadeln gewinnen.

Analyse.

0,1578 g Substanz gaben 0,1261 g BaSO^4, entsprechend 0,01732 g S = 10,97 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{30}H^{25}NS^2O^6$:	Gefunden:
11,45 % S	10,97 % S.

In unserer vorläufigen Mitteilung haben wir auch eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Berberin angeführt. Dieselbe beruht darauf, dass man zunächst den Gehalt einer wässerigen Lösung von β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium durch Titration mit $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung feststellt. Alsdann fügt man zu einer neutralen Berberinsalzlösung eine abgemessene Menge der Lösung des β-naphtalinthiosulfonsauren Kaliums im Ueberschuss. In einem aliquoten Teile des Filtrates vom β-naphtalinthiosulfonsauren Berberin wird dann mit Jodlösung die Menge des nicht in Reaktion getretenen thiosulfonsauren Salzes bestimmt und danach die Menge des vorhandenen Berberins berechnet. Die Einzelheiten dieser Bestimmung ergeben sich aus der citierten Abhandlung. Hier sei jedoch ein Druckfehler berichtigt; es muss heissen statt: „Beim Zurücktitrieren des Thiosulfates waren 16,85 ccm Jodlösung etc.:“ „Beim Zurücktitrieren des Thiosulfates waren **17,45** ccm Jodlösung, entsprechend 17,4 ccm Thiosulfatlösung, nötig.“

Die betr. Titriermethode lieferte sehr befriedigende Resultate; sie ist aber selbstredend nur dann anwendbar, wenn ein lösliches Berberinsalz bei Abwesenheit von freier Säure vorliegt, da letztere sonst zersetzend auf das Thiosulfat einwirken würde.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Brucins.

Mit Ausnahme des β-naphtalinthiosulfonsauren Salzes werden alle arrylthiosulfonsauren Salze des Brucins zunächst ölig ausgefällt, lassen sich aber durch Lösen in Alkohol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels krystallinisch erhalten.

Benzolthiosulfonsaures Brucin, $C^{29}H^{32}N^2S^2O^6 = C^{23}H^{26}N^2O^4 . C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Bringt man Brucinhydrochlorid und benzolthiosulfonsaures Kalium in wässeriger Lösung zusammen, so entsteht eine trübe Flüssigkeit; allmählich klärt sich dieselbe, und am Boden des Gefässes sitzt ein zähes Oel, so dass man die überstehende Flüssigkeit bequem abgiessen kann. In Alkohol löst sich der Rückstand leicht auf, und die mit Aether bis zur Trübung versetzte alkoholische Lösung scheidet nach eintägigem Stehen kugelige Krystallaggregate ab. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man das Salz in Krystallnadeln.

Analyse.

0,1080 g Substanz gaben 0,0840 g $BaSO^4$, entsprechend 0,011536 g S = 10,68 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{29}H^{32}N^2S^2O^6$:	Gefunden:
11,27 % S	10,68 % S.

p-Toluolthiosulfonsaures Brucin, $C^{30}H^{34}N^2S^2O^6 = C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Das Salz scheidet sich zunächst als sehr zähes Oel ab, das nach dem Lösen in Alkohol etc. zu kugeligen Gebilden vereinigte Krystallnadeln liefert. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert bildet es gut ausgebildete, glänzende Prismen.

Analyse.

0,2357 g Substanz gaben 0,1870 g $BaSO^4$, entsprechend 0,025682 g S = 10,89 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{30}H^{34}N^2S^2O^6$:	Gefunden:
10,99 % S	10,89 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Brucin, $C^{33}H^{34}N^2S^2O^6 = C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$, fällt ebenfalls zunächst als harzartiges Oel aus. Löst man es in Alkohol, so erhält man nach dem Verdunsten desselben körnige Krystalle, welche nach abermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol runde, weisse Krystallwarzen bilden.

Analyse.

0,2986 g Substanz gaben 0,2300 g $BaSO^4$, entsprechend 0,03159 g S = 10,58 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{33}H^{34}N^2S^2O^6$:	Gefunden:
10,35 % S	10,58 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Brucin, $C^{33}H^{34}N^2S^2O^6$. Wird zuweilen bei der Darstellung von harzartiger Beschaffenheit, zuweilen direkt fest erhalten. Durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen des letzteren gewinnt man das Salz in schönen, kompakten, kochsalzähnlichen Krystallgebilden.

Analyse.

0,3176 g Substanz gaben 0,2406 g $BaSO^4$, entsprechend 0,03304 g S = 10,40 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{33}H^{34}N^2S^2O^6$:	Gefunden:
10,35 % S	10,40 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Strychnins.

Die arrylthiosulfonsauren Strychninsalze fallen mit Ausnahme des β-naphtalinthiosulfonsauren Salzes sofort fest und krystallinisch aus, wenn man eine wässerige Strychninnitratlösung mit einer wässerigen Lösung von arrylthiosulfonsaurem Alkali umsetzt. Sie lassen sich aus Wasser bezw. Alkohol umkrystallisieren.

Benzolthiosulfonsaures Strychnin, $C^{27}H^{28}N^2O^4S^2 = C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Fällt sofort krystallinisch. Aus viel heissem Wasser umkrystallisiert bildet das Salz schöne, glänzende Krystallblättchen.

Analyse.

0,2956 g Substanz gaben 0,2600 g $BaSO^4$, entsprechend 0,035708 g S = 12,08 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{27}H^{28}N^2O^4S^2$:	**Gefunden:**
12,6 % S	**12,08 % S.**

p-Toluolthiosulfonsaures Strychnin, $C^{28}H^{30}N^2O^4S^2 = C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Das Salz scheidet sich bei der Darstellung sofort in glänzenden Krystallblättchen aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es wiederum in Krystallblättchen.

Analyse.

0,1167 g Substanz gaben 0,1075 g $BaSO^4$, entsprechend 0,014764 g S = 12,6 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{28}H^{30}N^2O^4S^2$:	**Gefunden:**
12,26 % S	**12,6 % S.**

α-Naphtalinthiosulfonsaures Strychnin, $C^{31}H^{30}N^2O^4S^2 = C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$, fällt als ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt, stellt das Salz kleine, weisse Nädelchen dar.

Analyse.

0,2119 g Substanz gaben 0,18377 g $BaSO^4$, entsprechend 0,025238 g S = 11,91 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{31}H^{30}N^2O^4S^2$:	**Gefunden:**
11,47 % S	**11,91 % S.**

β-Naphtalinthiosulfonsaures Strychnin, $C^{31}H^{30}N^2O^4S^2$. Wird zunächst als klebriges Produkt erhalten, welches in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und unter Wasser schmilzt. Besser löst es sich in wässerigem Alkohol. Aus reinem Alkohol erhält man das Salz in Form kleiner, gelblichweisser, glänzender Krystallnadeln.

Analyse.

0,1156 g Substanz gaben 0,0950 g $BaSO^4$, entsprechend 0,013047 g S = 11,3 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{31}H^{30}N^2O^4S^2$:	**Gefunden:**
11,47 % S	**11,3 % S.**

Arrylthiosulfonsaure Salze des Morphins.

Bringt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Morphin mit wässeriger Lösung von arrylthiosulfonsaurem Alkali zusammen, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen, wie sie beim Brucin beschrieben sind. Die ausfallenden Salze bilden klebrige, harzartige Massen, welche sich aus alkoholischer Lösung in Krystallen erhalten lassen.

Benzolthiosulfonsaures Morphin, $C^{28}H^{25}NO^5S^2 = C^{17}H^{19}NO^8 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Man verwendet zur Darstellung zweckmäſsig konzentrierte, wässerige Lösungen des Morphinhydrochlorids und benzolthiosulfonsauren Kaliums. Zuweilen tritt nach dem Zusammengeben der Lösungen erst Trübung ein, dann entsteht eine ölige Abscheidung, welche beim Stehen zu einer weissen Substanz erhärtet, während aus der wässerigen Flüssigkeit sich noch nachträglich glänzende Krystallnadeln abscheiden. In einigen anderen Fällen wurde das benzolthiosulfonsaure Morphin direkt als krystallinische Fällung erhalten. Das Salz lässt sich aus Wasser umkrystallisieren und bildet dann feine, glänzende, weisse Nädelchen, die sich mitunter zu sternförmig gruppierten Büscheln anordnen. Auffallend ist die Erscheinung, dass, wenn man einen reichlichen Ueberschuss von benzolthiosulfonsaurem Alkali zur Morphinlösung giebt, die anfangs entstehende Fällung vollständig wieder verschwindet. Die völlig klare Lösung scheidet beim Stehen kugelige Gruppen von Krystallnadeln ab. Wir vermuteten zuerst, dass das nachträglich ausgeschiedene Salz ein Doppelsalz sei; jedoch hat sich diese Annahme nicht bestätigt; denn diese Krystalle enthielten weder Kalium, noch zeigten sie einen anderen Schmelz- resp. Zersetzungspunkt, als die sonst direkt erhaltenen Fällungen.

Analyse.

0,2962 g Substanz gaben 0,30677 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04213 g S = 14,22 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{28}H^{25}NO^5S^2$:	Gefunden:
13,94 % S	14,22 % S.

p-Toluolthiosulfonsaures Morphin, $C^{24}H^{27}NO^5S^2 = C^{17}H^{19}NO^8 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Wird direkt als weisse Fällung erhalten. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es weisse, kompakte Krystalle.

Analyse.

0,1616 g Substanz gaben 0,1585 g $BaSO^4$, entsprechend 0,02177 g S = 13,47 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{24}H^{27}NO^5S^2$:	Gefunden:
13,53 % S	13,47 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Morphin, $C^{27}H^{27}NO^5S^2 = C^{17}H^{19}NO^8 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$. Das Reaktionsprodukt fällt zunächst als ölige, an der Gefässwand fest anhaftende Masse aus. Die alkoholische Lösung desselben schied auf Zusatz von Aether das Salz abermals ölig ab. Nachdem es einen Tag gestanden, war das ölige Produkt in weisse, kugelige Krystallaggregate übergegangen, die zum Zwecke der Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Analyse.

0,3205 g Substanz gaben 0,2970 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04079 g S = 12,72 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{27}H^{27}NO^5S^2$:	Gefunden:
12,57 % S	12,72 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Morphin, $C^{27}H^{27}NO^5S^2$, scheidet sich zunächst als harziger Niederschlag ab. Durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen des letzteren resultiert das Salz in rundlichen, weissen Krystallkörnern, welche bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als kleine, runde, weisse Krystallwarzen sich abscheiden.

Analyse.

0,4090 g Substanz gaben 0,3822 g $BaSO^4$, entsprechend 0,05249 g S = 12,83 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{27}H^{27}NO^5S^2$:	Gefunden:
12,57 % S	12,83 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Kodeins.

Auch die arrylthiosulfonsauren Salze des Kodeins scheiden sich, sobald man zur wässerigen Lösung von salzsaurem Kodein die Lösung der verschiedenen arrylthiosulfonsauren Kaliumsalze giebt, zunächst als klebrige, zähe Oele ab, lassen sich aber aus Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Nur das benzolthiosulfonsaure Kodein konnte nicht isoliert werden. Es trat, als zu der Kodeinsalzlösung eine Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium gegeben wurde, nur Trübung, aber keine Abscheidung ein.

p-Toluolthiosulfonsaures Kodein, $C^{25}H^{29}NO^5S^2 = C^{18}H^{21}NO^3 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Auf Zusatz von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium zur Kodeinsalzlösung trat anfangs eine Trübung ein, nach einiger Zeit aber begann die Abscheidung von weissen Krystallkörnern. Durch Reinigen mittelst Alkohol wurde das Salz schliesslich in weissen, glänzenden Krystallblättchen erhalten.

Analyse.

0,1913 g Substanz gaben 0,1788 g $BaSO^4$, entsprechend 0,024556 g S = 12,83 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{25}H^{29}NO^5S^2$:	Gefunden:
13,14 % S	12,83 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Kodein, $C^{28}H^{29}NO^5S^2 = C^{18}H^{21}NO^3 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$. Das Salz scheidet sich zunächst als klebriger Niederschlag ab, dessen alkoholische Lösung nach eintägigem Stehen gelblichweisse, glänzende Kryställchen liefert.

Analyse.

0,2094 g Substanz gaben 0,1910 g $BaSO^4$, entsprechend 0,026232 g S = 12,52 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{28}H^{29}NO^5S^2$:	Gefunden:
12,23 % S	12,52 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Kodein, $C^{28}H^{29}NO^5S^2$. Man erhält zunächst eine ölige Abscheidung; allmählich bilden sich weisse Krystallwarzen, und auch die ölige Masse wird fest. Aus Alkohol gewinnt man das Salz in weissen, glänzenden Kryställchen.

Analyse.

0,1520 g Substanz gaben 0,1410 g $BaSO^4$, entsprechend 0,019365 g S = 12,74 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{28}H^{29}NO^5S^2$:	Gefunden:
12,23 % S	12,74 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Cinchonins.

Die verschiedenen arrylthiosulfonsauren Alkalisalze geben mit wässerigen Lösungen von Cinchoninsulfat oder Cinchoninhydrochlorid anfangs klebrige Produkte, welche jedoch, mit Ausnahme des α-naphtalinthiosulfonsauren Cinchonins, aus Alkohol in krystallinischem Zustande isoliert werden konnten.

Benzolthiosulfonsaures Cinchonin, $C^{25}H^{28}N^2O^3S^2 = C^{19}H^{22}N^2O \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Benzolthiosulfonsaures Kalium erzeugt in einiger wässerigen Cinchoninsalzlösung anfangs nur eine Trübung, dann scheidet sich ein klebriges Oel ab, dessen alkoholische Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols wiederum ein zähes Oel liefert. Nach mehrtägigem Stehen beginnt der Rückstand fest zu werden und bildet dann eine wawellitartige, krystallinische Masse.

p-Toluolthiosulfonsaures Cinchonin, $C^{26}H^{30}N^2O^3S^2 = C^{19}H^{22}NO^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Beim Stehenlassen der zunächst erhaltenen klebrigen Ausscheidung schiessen aus der überstehenden Flüssigkeit schöne, lange, weisse Nadeln an, während die klebrige Masse allmählich erhärtet. Aus wässerig-alkoholischer Lösung resultiert das Salz in feinen, weissen Krystallnadeln.

Analyse.

0,2915 g Substanz gaben 0,2872 g $BaSO^4$, entsprechend 0,039443 g S = 13,53 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{26}H^{30}N^2O^3S^2$:	Gefunden:
13,28 % S	13,53 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Cinchonin, $C^{29} H^{30} N^2 O^3 S^2$ = $C^{19} H^{22} N^2 O \cdot C^{10} H^7 \cdot SO^2 SH$. Wird als weisse, klebrige Fällung erhalten, welche beim Stehen erhärtet. Aus alkoholischer Lösung konnte das Salz nicht krystallinisch erhalten werden.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Cinchonin, $C^{29} H^{30} N^2 O^3 S^2$. β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium erzeugt in einer wässerigen Cinchoninsalzlösung erst starke Trübung, dann Abscheidung von klebrigen Produkten. Schüttelt man jetzt die Flüssigkeit kräftig durch, so wird eine feste Masse abgeschieden. Aus Alkohol erhält man das Salz in Krystallnadeln. Bei einem zweiten Versuch trat zunächst auch die Abscheidung eines klebrigen Produktes ein; dasselbe wurde fest und krystallinisch, als Krystalle, welche vom ersten Versuch stammten, eingeimpft wurden. Zweckmässigerweise krystallisiert man das fest gewordene Salz zur Reinigung aus wässerigem Alkohol um, wobei es in feinen, weissen Nädelchen erhalten wird.

Analyse.

0,3340 g Substanz gaben 0,3104 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04263 g S = 12,76 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{29}H^{30}N^2O^3S^2$:	Gefunden:
12,36 % S	12,76 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Cinchonidins.

Auch diese Salze werden nicht sofort krystallinisch erhalten. Sie fallen entweder amorph oder als klebrige Produkte aus, lassen sich aber aus alkoholischer Lösung in Form von Krystallen gewinnen.

Benzolthiosulfonsaures Cinchonidin, $C^{25} H^{28} N^2 O^3 S^2$ = $C^{19} H^{22} N^2 O \cdot C^6 H^5 \cdot SO^2 SH$. Beim Zusammenbringen der betr. wässerigen Salzlösungen entsteht zuerst Trübung, dann beginnt die Abscheidung eines zähen Oeles, welches nach dem Lösen in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels in Form einer wawellitartigen Krystallmasse erhalten wird.

p-Toluolthiosulfonsaures Cinchonidin, $C^{26} H^{30} N^2 O^3 S^2$ = $C^{19} H^{22} N^2 O \cdot C^7 H^7 \cdot SO^2 SH$. Dasselbe scheidet sich zunächst als zähes Oel ab. Löst man den Rückstand in Alkohol, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des letzteren eine glasartige Masse, welche allmählich in ein seidenglänzendes, strahlig-krystallinisches Produkt übergeht.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Cinchonidin, $C^{29}H^{30}N^2O^3S^2$ = $C^{19}H^{22}N^2O \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$. Dieses Salz fällt sofort als flockiger Niederschlag aus, wenn man eine wässerige Lösung von α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium zu einer Cinchonidinsalzlösung giebt. Aus Alkohol krystallisiert das Salz in asbestähnlichen, feinen, weissen Nadeln.

Analyse.

0,1152 g Substanz gaben 0,1038 g $BaSO^4$, entsprechend 0,01425 g S = 12,37 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{29}H^{30}N^2O^3S^2$:	Gefunden:
12,36 % S	12,37 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Cinchonidin, $C^{29}H^{30}N^2O^3S^2$. Man erhält das Salz zuerst als eine halbfeste Masse. Aus alkoholischer Lösung resultiert es in kleinen, glänzenden Krystallnadeln.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Chinins.

Mit Ausnahme des benzolthiosulfonsauren Chinins erhält man die arrylthiosulfonsauren Chininsalze direkt in fester Form. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol ist nur bei der p-Toluol- sowie der β-Naphtalinverbindung möglich.

Benzolthiosulfonsaures Chinin, $C^{26}H^{30}N^2O^4S^2 = C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium und neutralem Chininhydrochlorid bildet sich erst eine Emulsion, dann setzt sich ein harziger Niederschlag ab. Aus der alkoholischen Lösung hinterblieb das Salz nach dem Abdunsten des Alkohols wieder als harzartige, durchsichtige Masse und war selbst nach wochenlangem Stehen nicht erhärtet.

p-Toluolthiosulfonsaures Chinin, $C^{27}H^{32}N^2O^4S^2 = C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Bringt man p-toluolthiosulfonsaures Kalium in wässeriger Lösung mit neutralem Chininhydrochlorid zusammen, so tritt anfangs starke Trübung der Flüssigkeit ein, welche von öligen Bestandteilen herrührt. Allmählich setzen sich klebrige Massen ab; beim Stehen erhärten dieselben, während sich gleichzeitig aus der überstehenden Flüssigkeit Krystalle abscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Salz in feinen, glänzenden Krystallnadeln.

Analyse.

0,4047 g Substanz gaben 0,3775 g $BaSO^4$, entsprechend 0,051845 g S = 12,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{27}H^{32}N^2O^4S^2$:	Gefunden:
12,50 % S	12,81 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Chinin, $C^{30}H^{32}N^2O^4S^2 = C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$, entsteht zunächst in Form einer starken, weissen Fällung. Beim Stehen sintert der Niederschlag allmählich zu einer festen, weissen Masse zusammen. Aus alkoholischer Lösung konnte das Salz nicht in Krystallen gewonnen werden; es hinterblieb nach dem Verdunsten des Alkohols nur eine zähe, harzartige Masse, welche auch nach längerem Stehen wenig Neigung zur Krystallisation zeigte.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Chinin, $C^{30}H^{32}N^2O^4S^2$. β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium erzeugt in einer wässerigen, neutralen Chininsalzlösung eine starke Fällung, welche allmählich zu einer harten, weissen Masse erstarrt. Löst man dieselbe in Alkohol, so scheiden sich aus der Lösung nach einiger Zeit weisse, warzenartige Krystalle ab.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Chinidins.

Die arrylthiosulfonsauren Salze des Chinidins fallen mit Ausnahme des β-naphtalinthiosulfonsauren Salzes zuerst ölig aus und werden allmählich oder nach dem Umkrystallisieren fest.

Benzolthiosulfonsaures Chinidin, $C^{26}H^{30}N^2O^4S^2 = C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Man gewinnt das Salz als bald erhärtendes, zähes Oel; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stellt es weisse, glänzende Krystallblättchen dar.

p-Toluolthiosulfonsaures Chinidin, $C^{27}H^{32}N^2O^4S^2 = C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^7H^7 . SO^2SH$. Fällt als klebrige Masse aus, erhärtet aber nach einiger Zeit und bildet dann ein rein weisses Produkt.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Chinidin, $C^{30}H^{32}N^2O^4S^2 = C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^{10}H^7 . SO^2SH$. Beim Zusammenbringen der betr. wässerigen Salzlösungen tritt erst milchige Trübung ein, dann bildet sich eine klebrige Fällung, welche bald zu einer weissen Masse erhärtet.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Chinidin, $C^{30}H^{32}N^2O^4S^2$. Das Salz wird sofort als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der sich aus alkoholischer Lösung in kleinen, derben Krystallen abscheidet.

Analyse.

0,3700 g Substanz gaben 0,3282 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04507 g S = 12,18 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{30}H^{32}N^2O^4S^2$:	Gefunden:
11,68 % S	12,18 % S.

Ausser Alkaloidsalzen haben wir auch einige Salze von ein- und zweisäurigen Basen mit den verschiedenen arrylthiosulfonsauren Alkalisalzen umgesetzt und sind hierbei, soweit diese Untersuchungen ausgeführt wurden, direkt zu gut krystallisierenden Verbindungen gelangt. Zuweilen war ein Umkrystallisieren nicht möglich, da sonst Spaltung eintrat. In solchen Fällen wurden deshalb absolut klare Lösungen der in Betracht kommenden Salze zusammen gegeben. Tritt dann nicht sofort oder nach mehrstündigem Stehen eine Fällung ein, so kann das Reaktionsprodukt leicht durch Schwefel verunreinigt werden. Dieser Schwefel tritt als partielles Zersetzungsprodukt des arrylthiosulfonsauren Salzes auf, und diese Zersetzung wird durch die saure Reaktion bedingt, welche gewisse, sonst neutral reagierende Salze in wässeriger Lösung infolge hydrolytischer Spaltung zeigen.

Im nachstehenden mögen einige arrylthiosulfonsaure Salze von Monaminen und Diaminen aufgeführt werden.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Guanidins.

In dem Guanidin, $NH = C(NH^2)^2$, liegt eine Verbindung vor, welche den Charakter einer einsäurigen Base besitzt und gut krystallisierende Salze zu bilden vermag. Durch Umsetzung von arrylthiosulfonsauren Alkalisalzen mit löslichem Guanidinsalz, z. B. Guanidinhydrochlorid, $CN^3H^5 \cdot HCl$, erhält man sofort krystallinische, arrylthiosulfonsaure Salze des Guanidins von der allgemeinen Formel $CN^3H^5 \cdot HSSO^2(R)$, worin (R) ein aromatisches Radikal bedeutet.

Benzolthiosulfonsaures Guanidin, $C^7H^{11}N^3O^2S^2 = CN^3H^5 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH$. Bringt man die wässerigen Lösungen der betr. Salze zusammen, so tritt, auch selbst nach längerem Stehen, nur eine geringe Krystallabscheidung ein. Engt man die wässerige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so scheidet sie nach dem Erkalten schöne, weisse, blätterige Krystalle ab.

Analyse.

0,3058 g Substanz gaben 0,6245 g $BaSO^4$, entsprechend 0,08576 g S = 28,04 % S.

Berechnet auf die Formel $C^7H^{11}N^3O^2S^2$:	Gefunden:
27,5 % S	28,04 % S.

p-Toluolthiosulfonsaures Guanidin, $C^8H^{13}N^3O^2S^2 = CN^3H^5 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH$. Fügt man eine wässerige Lösung von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium zu einer wässerigen Lösung von Guanidinhydrochlorid, so beginnt nach einiger Zeit Abscheidung von weissen, glänzenden Krystallblättchen.

Analyse.

0,1844 g Substanz gaben 27,5 ccm feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 14° C., entsprechend 17,2 % N.

Berechnet auf die Formel $C^8H^{13}N^3O^2S^2$:	Gefunden:
17,00 % N	17,2 % N.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Guanidin, $C^{11}H^{13}N^3O^2S^2 = CN^3H^5 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH$. Fällt sofort aus, wenn man die Komponenten in wässeriger Lösung zusammengiebt. Aus heissem Wasser, in welchem es sich relativ leicht löst, kann es umkrystallisiert werden und liefert dann sternförmig gruppierte Krystallnadeln.

Analyse.

0,2800 g Substanz gaben 0,4630 g $BaSO^{4}$, entsprechend 0,06359 g S = 22,70 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{11}H^{13}N^{3}O^{2}S^{2}$:	Gefunden:
22,62 % S	22,70 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Guanidin, $C^{11}H^{13}N^{3}O^{2}S^{2}$. Wird sofort in stark glänzenden, weissen Krystallblättchen, welche sich leicht in heissem Wasser lösen, abgeschieden.

Analyse.

I. 0,2306 g Substanz gaben 31,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 759 mm Druck, entsprechend 15,46 % N.

II. 0,2998 g Substanz gaben 0,4966 g $BaSO^{4}$, entsprechend 0,0682 g S = 22,75 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C^{11}H^{13}N^{3}O^{2}S^{2}$:	I.	II.
14,84 % N	15,46 % N	—
22,62 % S	—	22,75 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Anilins.

Die arrylthiosulfonsauren Salze des Anilins scheiden sich nach dem Zusammenbringen von arrylthiosulfonsaurer Alkalilösung und einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Anilin mit Ausnahme des β-naphtalinthiosulfonsauren Anilins nicht sofort, sondern erst nach kurzem Stehen ab, zeichnen sich aber durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus.

Benzolthiosulfonsaures Anilin, $C^{12}H^{13}NO^{2}S^{2} = C^{6}H^{5}\cdot NH^{2}\cdot C^{6}H^{5}\cdot SO^{2}SH$. Giebt man eine wässerige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium zu einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Anilin, so beobachtet man zunächst keine Reaktion; erst nach einiger Zeit scheiden sich sternförmig gruppierte, feine, glänzende Krystallnadeln ab.

p-Toluolthiosulfonsaures Anilin, $C^{13}H^{15}NO^{2}S^{2} = C^{6}H^{5}\cdot NH^{2}\cdot C^{7}H^{7}\cdot SO^{2}SH$. Auch hier tritt die Abscheidung des Salzes aus den konzentrierten Lösungen nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen auf. Das Salz bildet feine, glänzende Krystallnadeln.

Analyse.

0,1725 g Substanz gaben 0,2844 g $BaSO^{4}$, entsprechend 0,03906 g S = 22,64 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{13}H^{15}NO^{2}S^{2}$:	Gefunden:
22,77 % S	22,64 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Anilin, $C^{16}H^{15}NO^{2}S^{2} = C^{6}H^{5}\cdot NH^{2}\cdot C^{10}H^{7}\cdot SO^{2}SH$. Giebt man die Lösungen der Komponenten zusammen, so beobachtet man erst starke Trübung, doch binnen kurzem beginnt die Abscheidung des Salzes in sternförmig gruppierten Krystallnadeln.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Anilin, $C^{16}H^{15}NO^2S^2$. Dieses Salz fällt sofort in Krystallblättchen bezw. in glänzenden Nadeln aus.

Analyse.

0,1975 g Substanz gaben 0,2955 g $BaSO^4$, entsprechend 0,040584 g S = 20,55 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{16}H^{15}NO^2S^2$:	Gefunden:
20,19 % S	20,55 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Phenylhydrazins.

Beim Phenylhydrazin treten Erscheinungen ein, wie wir sie oben angedeutet haben. Es scheinen sich wohl alle Salze zu bilden, jedoch gelingt die Reindarstellung des benzol- und des p-toluolthiosulfonsauren Salzes nicht oder nur schwierig, weil die Abscheidung dieser Salze sehr langsam erfolgt und von einer Schwefelabscheidung begleitet ist, welche von zersetzter Thiosulfonsäure herrührt. Wir haben daher auf die Darstellung dieser Salze verzichtet und führen hier nur die beiden naphtalinthiosulfonsauren Salze des Phenylhydrazins an.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Phenylhydrazin $C^{16}H^{16}N^2O^2S^2 = C^6H^5.NH-NH^2.C^{10}H^7.SO^2SH$. Giebt man eine wässerige Lösung von α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium zu einer ebensolchen von salzsaurem Phenylhydrazin, so tritt anfangs nur eine geringe Trübung ein, aber nach kurzer Zeit erscheinen schöne, glänzende Krystallnadeln.

Analyse.

0,5178 g Substanz gaben 0,7295 g $BaSO^4$, entsprechend 0,10019 g S = 19,35 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{16}H^{16}N^2O^2S^2$:	Gefunden:
19,28 % S	19,35 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Phenylhydrazin $C^{16}H^{16}N^2O^2S^2$. Das Salz scheidet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen der betreffenden Komponenten sofort in sehr kleinen, weissen Krystallen aus, welche nach dem Trocknen beim Aufbewahren eine schwach rötliche Färbung annehmen.

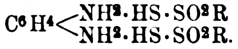
Analyse.

0,1966 g Substanz gaben 0,2702 g $BaSO^4$, entsprechend 0,0371 g S = 18,87 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{16}H^{16}N^2O^2S^2$:	Gefunden:
19,28 % S	18,87 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des m-Phenylendiamins.

Vom m-Phenylendiamin mussten, da in diesem Amin eine zweisäurige Base vorliegt, arrylthiosulfonsaure Salze von nachstehender, allgemeiner Formel entstehen:



$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\cdot HS\cdot SO^2R\\ NH^2\cdot HS\cdot SO^2R.\end{cases}$$

Wir haben derartige Salze erhalten, jedoch gelang es uns nicht, das benzol-, sowie das α-naphtalinthiosulfonsaure Salz zu isolieren. Fügt man eine wässerige oder alkoholische Lösung von salzsaurem Phenylendiamin zu einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium, so tritt keinerlei Krystallabscheidung, selbst nach mehrtägigem Stehen, ein, wohl aber beobachtet man eine von ausgeschiedenem Schwefel herrührende Trübung, welche sich dadurch erklärt, dass die sauer reagierende Lösung des salzsauren Phenylendiamins auf das benzolthiosulfonsaure Salz zersetzend wirkt. Beim Mischen der wässerigen Lösungen von m-Phenylendiaminhydrochlorid und α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium tritt Trübung und allmählich Abscheidung eines gelben, klebrigen Produkts ein, welches in Alkohol löslich ist, dessen Reinigung uns jedoch nicht gelang. Hingegen erhielten wir sehr gut krystallisierende Verbindungen mittelst toluol- und β-naphtalinthiosulfonsaurem Alkali.

p-Toluolthiosulfonsaures m-Phenylendiamin $C^{20}H^{24}N^2O^4S^4 = C^6H^4(NH^2.C^7H^7.SO^2SH)^2$. Bringt man wässerige Lösungen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und m-Phenylendiaminhydrochlorid zusammen, so bilden sich nach und nach grosse, schiefe, rhombische Blätter bis zur Länge von 1 cm. Die Krystalle sind glasglänzend, aber etwas gelblichbraun gefärbt.

Analyse.

0,2204 g Substanz gaben 0,4260 g $BaSO^4$, entsprechend 0,0585 g S = 26,54 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{20}H^{24}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
26,44 % S	26,54 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures m-Phenylendiamin, $C^{26}H^{24}N^2O^4S^4 = C^6H^4(NH^2.C^{10}H^7.SO^2SH)^2$. Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen der Komponenten entsteht eine starke Trübung, und ein anfangs öliges, bald aber krystallinisch werdendes Produkt scheidet sich ab. Das Salz bildet kleine, glänzende Kryställchen, die beim Liegen an der Luft leicht eine gelbrote Färbung an der Oberfläche annehmen.

Analyse.

0,2525 g Substanz gaben 0,4142 g $BaSO^4$, entsprechend 0,05688 g S = 22,53 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{26}H^{24}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
23,02 % S	22,53 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des p-Phenylendiamins.

Die arrylthiosulfonsauren Salze des p-Phenylendiamins fallen entweder sofort oder nach einigem Stehen aus den vereinigten wässerigen Lösungen der Komponenten direkt krystallinisch aus. Da die wässerige Lösung des p-Phenylendiamins infolge hydrolytischer Spaltung saure Reaktion zeigt, so wurde der Schwefelgehalt der Salze meistens etwas zu hoch gefunden.

Benzolthiosulfonsaures p-Phenylendiamin, $C^{18}H^{20}N^2O^4S^4 = C^6H^4(NH^2 . C^6H^5 . SO^2SH)^2$. Beim Zusammenbringen der betr. wässerigen Lösungen erscheint die Flüssigkeit anfangs klar, trübt sich alsdann, und nach 5—10 Minuten beginnt Abscheidung von Krystallen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser scheint unter Schwefelabscheidung Zersetzung einzutreten.

Analyse.

0,1510 g Substanz gaben 0,3180 g $BaSO^4$, entsprechend 0,043674 g S = 28,91 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{18}H^{20}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
28,1 % S	28,91 % S.

p-Toluolthiosulfonsaures p-Phenylendiamin, $C^{20}H^{24}N^2O^4S^4 = C^6H^4(NH^2.C^7H^7.SO^2SH)^2$. Fällt sofort in schönen, glänzenden Krystallblättchen.

Analyse.

0,2070 g Substanz gaben 0,4013 g $BaSO^4$, entsprechend 0,055114 g S = 26,62 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{20}H^{24}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
26,44 % S	26,62 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures p-Phenylendiamin, $C^{26}H^{24}N^2O^4S^4 = C^6H^4(NH^2 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH)^2$. Sehr kleine, weisse Krystallblättchen.

Analyse.

0,1620 g Substanz gaben 0,2807 g $BaSO^4$, entsprechend 0,03855 g S = 23,79 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{26}H^{24}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
23,02 % S	23,79 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures p-Phenylendiamin, $C^{26}H^{24}N^2O^4S^4$. Fällt sofort in weissen, glänzenden Krystallblättchen aus.

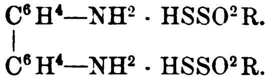
Analyse.

0,2026 g Substanz gaben 0,3310 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04546 g S = 22,44 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{26}H^{24}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
23,02 % S	22,44 % S.

Arrylthiosulfonsaure Salze des Benzidins.

Das Benzidin liefert als zweisäurige Base Salze, welche dem allgemeinen Typus entsprechen:



$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{—}NH^2 \cdot HSSO^2R. \\ | \\ C^6H^4\text{—}NH^2 \cdot HSSO^2R. \end{array}$$

Diese Salze fallen sofort krystallinisch aus, sobald man die arrylthiosulfonsauren Alkalisalze mit salzsaurem Benzidin in wässeriger Lösung zusammenbringt.

Benzolthiosulfonsaures Benzidin, $C^{24}H^{24}N^2O^4S^4 = (C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot C^6H^5 \cdot SO^2SH)^2$. Kleine, weisse Krystalle.

Analyse.

0,1565 g Substanz gaben 0,2732 g $BaSO^4$, entsprechend 0,03752 g S = 23,97 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{24}H^{24}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
24,06 % S	23,97 % S.

α-Naphtalinthiosulfonsaures Benzidin, $C^{32}H^{28}N^2O^4S^4 = (C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot C^{10}H^7 \cdot SO^2SH)^2$. Feine, weisse Krystalle.

Analyse.

0,1950 g Substanz gaben 0,2906 g $BaSO^4$, entsprechend 0,03991 g S = 20,47 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{32}H^{28}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
20,25 % S	20,47 % S.

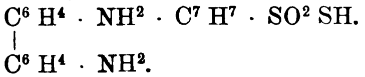
β-Naphtalinthiosulfonsaures Benzidin, $C^{32}H^{28}N^2O^4S^4$. Das Salz fällt als dicker Niederschlag, welcher aus sehr feinen, weissen Kryställchen besteht.

Analyse.

0,3734 g Substanz gaben 0,5367 g $BaSO^4$, entsprechend 0,07371 g S = 19,74 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{32}H^{28}N^2O^4S^4$:	Gefunden:
20,25 % S	19,74 % S.

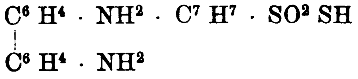
p-Toluolthiosulfonsaures Benzidin, $C^{19}H^{20}N^2S^2O^2$ =



$$\begin{array}{l} C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH. \\ | \\ C^6H^4 \cdot NH^2. \end{array}$$

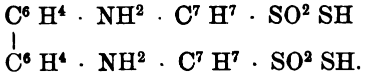
Die Erscheinung, dass das p-toluolthiosulfonsaure Benzidin, abweichend von den vorher aufgeführten Benzidinsalzen, nur 1 Mol. der Thiosulfonsäure angelagert enthält, ist sehr auffallend. Beim Zusammenfügen der wässerigen Lösungen von Benzidinchlorhydrat und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium erhält man, ganz gleich, ob man das Benzidinsalz zu dem überschüssigen toluolthiosulfonsauren Kalium, oder letzteres zu dem salzsauren Benzidin giebt, einen fein krystallinischen, schwach bläulich-weissen Niederschlag, welcher aus keiner einheitlichen

Verbindung zu bestehen scheint. Vermutlich liegt hier ein Gemisch von zwei verschiedenen Salzen vor, von monotoluolthiosulfonsaurem Benzidin,



$$\begin{array}{l} C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH \\ | \\ C^6H^4 \cdot NH^2 \end{array}$$

und ditoluolthiosulfonsaurem Benzidin,



$$\begin{array}{l} C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH \\ | \\ C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot C^7H^7 \cdot SO^2SH. \end{array}$$

Dafür spricht, dass bei der Analyse derart erhaltener Fällungen jedesmal weniger Schwefel und mehr Kohlenstoff gefunden wurde, als dem ditoluolthiosulfonsauren Benzidin entspricht, jedoch mehr Schwefel und weniger Kohlenstoff, als das monotoluolthiosulfonsaure Benzidin enthält[1]. Wurde das vorliegende Gemenge aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, so bestanden die auf solche Weise erhaltenen grossen, dünnen, farblosen Blättchen aus monotoluolthiosulfonsaurem Benzidin. Die Mutterlauge zeigte stark saure Reaktion.

Analyse.

I. 0,2500 g Substanz gaben 0,3254 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04469 g S = 17,88 % S.

II. 0,2062 g Substanz gaben 0,2656 g $BaSO^4$, entsprechend 0,036477 g S = 17,69 % S.

III. 0,2318 g Substanz gaben 0,5206 g CO^2 = 61,25 % C und 0,1084 g H^2O = 5,19 % H.

IV. 0,2546 g Substanz gaben 0,5770 g CO^2 = 61,81 % C und 0,1194 g H^2O = 5,21 % H.

V. 0,2832 g Substanz lieferten 18,5 ccm feuchten N bei 24° und 754 mm Druck = 7,26 % N.

Berechnet auf die Formel $C^{19}H^{20}N^2S^2O^2$:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^{19} =	228 =	61,29 %	—	—	61,25 %	61,81 %	—
H^{20} =	20 =	5,38 „	—	—	5,19 „	5,21 „	—
N^2 =	28 =	7,53 „	—	—	—	—	7,26 %
S^2 =	64 =	17,20 „	17,88 %	17,69 %	—	—	—
O^2 =	32 =	8,60 „					
	372 =	100,00 %.					

Arrylthiosulfonsaure Salze des Tolidins.

Salzsaures Tolidin und arrylthiosulfonsaure Alkalisalze setzen sich, in wässeriger Lösung zusammengebracht, entweder sofort oder nach einigem Stehen um zu krystallinischen Salzen von der allgemeinen Formel

---

[1] Das salzsaure Benzidin war vollständig analysiert worden, sodass ein etwa auf dieses zurückzuführender Fehler ausgeschlossen erscheint.

$$C^6 H^3 (CH^8) \cdot NH^2 \cdot HS SO^2 R.$$
$$C^6 H^8 (CH^8) NH^2 \cdot HS SO^2 R.$$

Benzolthiosulfonsaures Tolidin, $C^{26} H^{28} N^2 O^4 S^4 = [C^6 H^8 (CH^8) NH^2 \cdot C^6 H^5 \cdot SO^2 SH]^2$. Beim Zusammenfügen der wässerigen Lösungen von benzolthiosulfonsaurem Kalium und salzsaurem Tolidin tritt erst nach einiger Zeit die Abscheidung eines weissen Niederschlages ein.

Analyse.

0,2148 g Substanz gaben 0,3484 g $BaSO^4$, entsprechend 0,04784 g S = 22,28 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{26} H^{28} N^2 O^4 S^4$:	Gefunden:
22,86 % S	22,28 % S.

p-Toluolthiosulfonsaures Tolidin, $C^{28} H^{32} N^2 O^4 S^4 = [C^6 H^8 (CH^3) \cdot NH^2 \cdot C^7 H^7 \cdot SO^2 SH]^2$. Giesst man die wässerigen Lösungen der Komponenten zusammen, so beobachtet man anfangs nur Trübung der Flüssigkeit. Allmählich scheiden sich aber aus derselben lange, glänzende, etwas rötlich gefärbte Nadeln aus.

Analyse.

I. 0,2340 g Substanz gaben 0,3648 g $BaSO^4$ = 0,0501 g S = 21,41 % S.

II. 0,5526 g Substanz gaben 23,5 ccm feuchten N bei 22,5° und 743 mm Druck = 4,73 % N.

III. 0,2402 g Substanz gaben 0,4990 g CO^2 = 56,65 % C und 0,1198 g H^2O = 5,5 % H.

IV. 0,2750 g Substanz gaben 0,5720 g CO^2 = 56,72 % C und 0,1398 g H^2O = 5,64 % H.

Berechnet auf die Formel $C^{28} H^{32} N^2 O^4 S^4$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C^{28} = 336 = 57,14 %	—	—	56,65 %	56,72 %
H^{32} = 32 = 5,45 „	—	—	5,5 „	5,64 %
N^2 = 28 = 4,76 „	—	4,73 %	—	—
S^4 = 128 = 21,77 „	21,41 %	—	—	—
O^4 = 64 = 10,88 „	—	—	—	—
588 = 100,00 %.				

α-Naphtalinthiosulfonsaures Tolidin, $C^{34} H^{32} N^2 O^4 S^4 = [C^6 H^8 (CH^3) \cdot NH^2 \cdot C^{10} H^7 \cdot SO^2 SH]^2$. Die Abscheidung des Salzes geht allmählich vor sich. Zunächst beobachtet man eine Trübung, dann die Absonderung von klebrigen Bestandteilen und schliesslich die Ausfällung eines weissen, flockigen Niederschlages, welcher sich bei näherer Prüfung als mikrokrystallinisch erwies.

Analyse.

0,0907 g Substanz gaben 0,1308 g $BaSO^4$, entsprechend 0,017964 g S = 19,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{84} H^{32} N^2 O^4 S^4$:	Gefunden:
19,39 % S	19,81 % S.

β-Naphtalinthiosulfonsaures Tolidin, $C^{34} H^{32} N^2 O^4 S^4$. Das Salz fällt sofort als schleimiger, mikrokrystallinischer Niederschlag aus.

Analyse.

0,1800 g Substanz gaben 0,2550 g $BaSO^4$, entsprechend 0,035021 g S = 19,46 % S.

Berechnet auf die Formel $C^{34} H^{32} N^2 O^4 S^4$:	Gefunden:
19,39 % S	19,46 % S.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

37. Ueber den neuseeländischen Kauri-Busch-Copal von Dammara australis.

Von A. Tschirch und B. Niederstadt.

(Eingegangen den 27. I. 1901.)

Der Name „Copal“ stellt keinen einheitlichen Begriff für das Harzprodukt einer bestimmten Pflanze oder Pflanzenfamilie dar, sondern ist, wie der Name „Dammar“, ein Kollektiv- oder Sammelname für recente, recentfossile und fossile Harze teils nicht mehr existierender, teils noch existierender Bäume, die sich hauptsächlich aus den 4 Familien der Amherstieen, Cynometreen, Dipterocarpeen und Coniferen rekrutieren. Die weichen Copalsorten werden wohl auch mit dem Namen „Anime“ belegt, eine Bezeichnung, die übrigens für alle im englischen Handel vorkommenden Copale üblich ist.

Es sind daher auch die zahlreichen früheren chemischen Untersuchungen über Copale, sofern nicht ein Harz von verbürgt sicherer Provenienz vorlag, oder der betr. Copal sonst sicher charakterisiert war, als ziemlich belanglos zu bezeichnen. Gegenstand unserer Untersuchungen war ein garantiert echter *Kauri-Copal aus Neuseeland.*

Der Kauri-Copal¹) wird in Neuseeland und Neukaledonien gewonnen, von denen ersteres Land die bei weitem grössere Menge liefert.

---

¹) Vergl. auch **Wiesner**, Rohstoffe des Pflanzenreichs, II. Auflage 1900.

Der Neuseeländische Kauri-Copal stammt von der Conifere Dammara australis[1]). Das Harz tritt hier aus den Zweigen und Stämmen aus und fliesst an den Wurzeln in grossen Klumpen zusammen[2]). Ueberall am Boden und teilweise auch im Boden, wo früher Kauri-Wälder standen, findet sich das Harz massenhaft vor. Im frischen Zustande hat es wenig Aehnlichkeit mit dem Kauri-Copal des Handels, es ist weich, milchig und von trübem Aussehen; Handelsgegenstand ist daher nur das im Boden liegende recent-fossile Harz.

Die Stammpflanze des Neukaledonischen Kauri-Copals ist ebenfalls eine Conifere und zwar Dammara ovata. Er kommt meist in ansehnlichen Klumpen vor, die öfter ein Gewicht von 100 Pfd. erreichen. Seine Farbe ist sehr verschieden und an den einzelnen Stücken oft ungleich, desgl. ist auch die Durchsichtigkeit sehr verschieden. Im allgemeinen besitzt das neuseeländische Harz eine bräunliche Farbe, während das neukaledonische ein gelblichweisses Aussehen zeigt. Das Kennzeichen für alle Kauri-Copale ist, dass sie sämtlich mit einer fingerdicken Verwitterungsschicht von opakem Charakter bedeckt sind. Das spezifische Gewicht des neukaledonischen Copals ist 1,115, während das des neuseeländischen 1,109 beträgt. Die frischen Bruchstellen sind muschelig und fettglänzend, der Geruch ist intensiv balsamisch, der Geschmack gewürzhaft, beim Kauen haftet das Harz an den Zähnen. Der Kauri-Copal kommt jedoch niemals im rohen Zustande zu uns in den Handel, sondern stets präpariert, entweder geschält oder gewaschen. Ersteres geschieht mechanisch durch Abschaben der Kruste mit einem scharfen Instrumente, während letzteres auf chemischem Wege geschieht, durch Zerstören der Aussenschicht mit Soda- oder Potaschelösung.

Muir[3]), der den Kauri-Copal von Neuseeland untersuchte, schreibt: das Harz stammt von Dammara australis, ist bis zu 52 % in Weingeist löslich, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, von Salpetersäure wird es stark angegriffen.

Desgleichen konstatiert Hirschsohn[4]) eine teilweise Löslichkeit eines Kauri-Copals in Alkohol, indem gleichzeitig der Rückstand aufquillt und sich zusammenballt. Versetzt man diese Lösung mit Bleiacetat, so entsteht ein starker Niederschlag, der sich beim Kochen teilweise löst, während der andere Teil schmilzt und sich an den Glaswandungen ansetzt. Eisenchlorid bewirkt in der spirituösen Lösung einen Niederschlag, der beim Erwärmen zunimmt und von Aether nicht gelöst wird. Ammoniak ruft in der spirituösen

---

[1]) Zwei Dammara-Arten sind in Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen abgebildet und zwar Dammara alba (Taf. 77 u. 78) und Dammara robusta (Taf. 79.)

[2]) Der Kauri-Copal, über dessen Entstehung nichts bekannt ist, ist in Tschirch, die Harze und die Harzbehälter, vorläufig unter die physiologischen Coniferenharze eingereiht. Vielleicht spielen bei seiner Bildung aber auch spontane Verwundungen durch Tiere, Astbruch, Blitzschlag etc. eine Rolle.

[3]) Muir, Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874), S. 827.

[4]) Hirschsohn, Archiv d. Pharm. 1877/78.

Lösung keinen Niederschlag hervor, löst hingegen den Kauri-Copal bis auf einen weissen, pulverigen Rückstand. Chloroform lässt den Copal aufquellen, in dieser Lösung bewirkt Brom eine Fällung.

Rheindorff und **Wallach**1) unterwarfen einen Kauri-Copal der trockenen Destillation und isolierten aus diesem Produkt einen bei 163° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ und dem spez. Gew. 0,852, den sie dann als Pinen identifizierten.

Thomson2) fand, dass ein Kauri-Copal die Zusammensetzung $C_{40}H_{62}O_{8}$ hatte. Durch längeres Stehenlassen einer alkoholischen Lösung erhielt er die krystallinische Dammarsäure von der Formel $C_{40}H_{62}O_{7}$. Er leitet dieselbe vom **Rose**'schen Radikal $= C_{40}H_{60} < {}^{H_2}_{H_2}$ in der von **Liebig**3) vorgeschlagenen Formel ab, d. h. durch Ersatz von 2 H durch O und Absorption von O. Er giebt ihr also die Konstitutionsformel $C_{40}H_{60} < {}^{H_2}_{O} \cdot O_{6}$.

Dulk4) leitet jedoch aus seinen Analysen andere Formeln ab. Er fand das Dammarharz (von einer Dammara?) zusammengesetzt aus Dammarylsäurehydrat ($C_{45}H_{36}O_{3} \cdot HO$) durch schwachen Alkohol extrahiert, Dammarylsäure ($C_{45}H_{36}O_{3}$) durch absoluten Alkohol extrahiert, Dammaryl ($C_{45}H_{36}$) durch Aether extrahiert, Rückstand Dammarylhydrat. Das vom schwachen Alkohol nicht extrahierte Dammarharz bezeichnet **Thomson** als Dammaron $C_{40}H_{62}O_{6}$. Es hat die gleiche Zusammensetzung, wie das Rohharz. Ausserdem erhielt er noch bei der trockenen Destillation des Harzes ein bernsteingelbes Oel von der Formel $C_{40}H_{28}O_{8}$, sowie Dammaron, ein gleichfalls bernsteingelbes Oel, bei der Destillation des Harzes mit dem 6fachen Gewicht Aetzkalk bei gelinder Wärme.

Rohmaterial.

Vom Kauri-Copal kennt der Handel folgende Sorten: Kauri-Copal, Kauri-Copal hell, Kauri-Copal braun, Kauri-Copal dunkel, Kauri-Busch-Copal, Kauri-Copal extrafein hell, Kauri-Copal extrafein braun, Kauri-Kopal 1/1 geschält, Kauri-Copal hell aus Sidney, Kauri-Copal braun, 3/4 geschält, Kauri-Copal 25% abdestilliert, Kauri-Copal weiss und recent, Kauri-Copal naturell ungewaschen, Kauri-Copal naturell, fossil. Das von uns zur Untersuchung herangezogene Material war ein Kauri-Busch-Copal, den wir nach einem Muster aus der hiesigen pharmakognost. Sammlung von der Firma **Wilhelm Traine** junior aus Mainz bezogen5). In seinen Eigenschaften stimmte derselbe vollkommen mit dem Musterexemplar überein, auch garantierte das Handels-

---

1) Liebig's Annalen d. Chem., Bd. 271, S. 309.

2) **Thomson**, Liebig's Ann. d. Chem. u. Pharm.

3) Geiger's Handb. d. Chem., 5. Aufl., v. J. Liebig.

4) **Dulk**, Pharm. Centralblatt 1847, S. 917.

5) Auch Herrn Dr. K. **Dieterich** verdanken wir eine Kollektion von Handelscopalen, die uns zum Vergleiche gute Dienste leistete.

haus im vorliegenden Falle für einen durchaus echten recent-fossilen Kauri-Copal aus Neuseeland. In seinem weiteren Verhalten wies der Copal ebenfalls all die Eigenschaften auf, die man an einen guten Kauri-Copal stellen muss. Durchweg bestand er aus sehr unregelmässigen Stücken, die, wie das bei allen im Handel befindlichen Sorten der Fall ist, von der äusseren Verwitterungsschicht befreit waren. Die Farbe war bräunlich bis bernsteingelb, öfter an den einzelnen Stücken verschieden, desgleichen differierte auch die Durchsichtigkeit. Der Bruch ist im frischen Zustande muschelig und fettglänzend, der Geruch namentlich beim Erwärmen intensiv balsamisch. Beim Kauen haftete das Harz an den Zähnen und schmeckte gewürzhaft; fein verrieben zeigte das Pulver auf der Oberfläche des Wassers nur eine träge Molekularbewegung, der Schmelzpunkt der gepulverten und über H_2SO_4 im Exsiccator getrockneten Substanz lag zwischen 110° und 125°. In Alkohol, Aether und Essigäther war der Kauri-Busch-Copal vollkommen und farblos löslich, Petroläther, Chloroform, Toluol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff lösten ihn nur zum Teil. In 80% Chloralhydratlösung war er unter Anwendung von Wärme ebenfalls löslich, 1% Natriumkarbonat-, sowie 1% Kalihydratlösung lösten in der Hitze nur Spuren auf, konzentrierte H_2SO_4 hingegen bewirkte eine vollständige Lösung unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefeldioxyd.

Säure- und Verseifungszahlen.

Die Säurezahl bestimmten wir sowohl auf direktem wie auch indirektem, die Verseifungszahl auf kaltem wie heissem Wege. Als Indikator wurde Phenolphthalein, als Lösungsmittel 96% Alkohol, zur Titration alkoholische $^n/_2$ KOH und alkoholische $^n/_2$ H_2SO_4 benutzt, wobei zur Aufstellung der betreffenden Säure- oder Verseifungszahl, die verbrauchten ccm $^n/_2$ KOH mit 28 multipliziert werden mussten.

Jodzahl.

Als neu kam noch die Aufstellung der Hübl'schen Jodzahl hinzu, die bekanntlich die in Prozenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag, repräsentiert. Wir hielten uns bei diesem Verfahren genau an die Vorschriften, wie wir sie bei **Beckurts**, E. **Schmidt** und anderen vorfanden und gelangten auch auf diesem Wege zu recht günstigen Resultaten.

Säure- uud Verseifungszahlen des Kauri-Busch-Copals.

Säurezahl.

a) direkt:

1 g braucht 3,7 ccm $^n/_2$ KOH = 103,6
1 „ „ 3,7 „ „ „ = 103,6 } S.-Z. d.
1 „ „ 3,8 „ „ „ = 106,4

b) indirekt:

1 g braucht 3,8 ccm $^n/_2$ KOH = 106,4 }
1 „ „ 4,0 „ „ „ = 112,0 } S.-Z. ind.
1 „ „ 4,0 „ „ „ = 112,0 }

Verseifungszahl.

a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 4,0 ccm $^n/_2$ KOH = 112,0 }
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 4,1 „ „ „ = 114,8 } V.-Z. k.
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 4,2 „ „ „ = 117,6 }

b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 4,0 ccm $^n/_2$ KOH = 112,0 }
„ 2 „ 1 „ „ 4,0 „ „ „ = 112,0 } V.-Z. h.
„ 3 „ 1 „ „ 4,2 „ „ „ = 117,6 }

Wie hieraus ersichtlich werden sowohl bei der kalten, wie heissen Verseifung dieselben Zahlen erhalten, auch ist die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl so geringfügig, dass dieselbe nur durch die nicht zu vermeidenden Fehler bei der Titration, oder bei der Verseifung eintretenden Zersetzung bedingt sein wird. Jedenfalls lässt sich hier eine Esterzahl nicht aufstellen.

Jodzahl.

1 g braucht 35 ccm $^n/_{10}$ J } Im Mittel: Gef. Jodzahl:
1 „ „ 36,3 „ „ „ } = 36,0 = 45,72.
1 „ „ 36,9 „ „ „ }

Trockene Destillation.

Da die in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Vorhandensein der Bernsteinsäure in den Copalen oft im schroffen Gegensatz zu einander stehen, so war es im vorliegenden Falle, wo es sich um ein Harz von sicherer Provenienz handelte, von Interesse, den Kauri-Busch-Copal hierauf zu untersuchen. Es wurden daher zu diesem Behufe 100 g Copalpulver in einer geräumigen tubulierten Retorte auf dem Sandbade der trockenen Destillation unterworfen. Zuerst bräunte sich die Substanz, schmolz dann zu einer Flüssigkeit zusammen, die anfänglich aufschäumte. Das zuerst übergehende Produkt war ein farbloses, ätherisches Oel von charakteristischem Terpengeruch, dann ging ein gelbes, dickflüssiges Harzöl über, das nach Essigsäure roch und dem alsdann ein äusserst zähes dunkelbraunes, empyreumatisch riechendes Produkt folgte. Sämtliche übergehenden Anteile wurden gesondert aufgefangen. Nach ungefähr 18 Tagen konnten wir die Destillation, da nichts mehr überging, als beendigt ansehen. In der

Retorte waren ca. 2 g Kohle zurückgeblieben. Da sich nun während der ganzen Zeit eine Sublimation von Bernsteinsäure im Retortenhals nicht wahrnehmen liess, so lag es nahe die Destillationsprodukte auf Bernsteinsäure zu untersuchen. Dieselben wurden daher zunächst in Aether gelöst, die Flüssigkeiten im Scheidetrichter vereinigt und 3 mal mit 2%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Die 3 Ausschüttelungen, welche die vorhandenen Säuren als Natriumsalz gelöst enthielten, dampften wir auf dem Wasserbade auf ca. die Hälfte ein, filtrierten von dem sich dabei abscheidenden harzigen Anteil ab und säuerten das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 an, wodurch die vorhandenen Fettsäuren wieder in Freiheit gesetzt wurden. Diese wurden dann zur Trennung von der mutmafslichen Bernsteinsäure im Destillationskolben vermittelst heissen Wasserdampfes übergetrieben, wobei wir die zuerst in die Vorlage übergehenden 50 g des Destillates, das eine saure Reaktion zeigte, auf Essigsäure und Ameisensäure prüften und deren Anwesenheit konstatierten. Zur Identifizierung der Bernsteinsäure, die im Destillationskolben zurückgeblieben sein musste, verdampften wir die Flüssigkeit auf dem Wasserbade behutsam zur staubigen Trockne, extrahierten den Rückstand nochmals mit heissem absolutem Alkohol und filtrierten von dem ungelösten Na_2SO_4 ab. Den alkoholischen Auszug verdampften wir abermals zur Trockne, lösten die Hälfte des Rückstandes in einer kleinen Menge heissen Wassers auf und neutralisierten diese Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge. Es liess sich aber weder auf Zusatz von $FeCl_3$, noch durch Chlorbaryum-, sowie Bleiacetatlösung der Nachweis der Bernsteinsäure erbringen. Die zweite Hälfte des Rückstandes vom alkoholischen Auszug trockneten wir zunächst über H_2SO_4 im Exsiccator und versuchten ihn alsdann zwischen Uhrgläsern zu sublimieren, allein auch hierbei war das Resultat ein negatives.

Um nun zu sehen ob der Copal vielleicht Bernsteinsäure als Ester enthalte, behandelten wir 200 g Copalpulver mit 1 % Kalilauge unter Hindurchleiten von heissen Wasserdämpfen 5—6 Tage lang, gossen darauf die im Kolben befindliche alkalische Flüssigkeit ab und engten sie auf dem Wasserbade ein. Die noch warme Lösung versetzten wir sodann mit verdünnter H_2SO_4 im Ueberschuss, filtrierten von dem sich hierbei abscheidenden harzigen Anteil ab, neutralisierten das Filtrat mit KOH und dampften es auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ein. Den Rückstand befeuchteten wir nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure, extrahierten dann mit absolutem Alkohol und verfuhren in der bereits oben beschriebenen Art und Weise weiter. Aber auch auf diesem Wege konnte Bernsteinsäure nicht nachgewiesen werden.

Bitterstoff.

Den Bitterstoff isolierten wir aus dem gepulverten Copal durch wiederholtes Extrahieren mit heissem Wasser, Vereinigen der Auszüge und vorsichtige Konzentration derselben. Hierbei machte sich die Abscheidung einer dunkelgefärbten, in Wasser unlöslichen Substanz bemerkbar, von der wir die Flüssigkeit abfiltrierten. Dieselbe besass einen entschieden bitteren Geschmack, auch liess sich in derselben durch Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung der Nachweis von Bitterstoff erbringen, allein es gelang uns nicht, selbst durch sehr langes Stehenlassen der Lösung denselben krystallinisch und in analysenreiner Form zu erhalten.

Methode der Untersuchung.

Wir benutzten hierbei, da es sich ja auch hier um ein Coniferenharz handelte, dieselbe Methode, die Tschirch mit Weigel und Brüning bei den übrigen Coniferenharzen in Anwendung brachten, und die bereits von Tschirch[1]) früher mitgeteilt worden ist. Der Copal wurde zunächst in Aether gelöst und fraktioniert mit 1 % Ammoniumkarbonat-, darauffolgend mit 1% Natriumkarbonat- und schliesslich mit 1% Natronhydratlösung ausgeschüttelt. In dem Aether bleibt dann ein gegen Kali indifferenter Harzkörper und das ätherische Oel zurück. Letzteres trennten wir von dem Harzkörper durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei ein Harzkörper resultierte, der sich auch beim Verseifen mit 1% KOH in der Hitze resistent verhielt und dadurch als Resen charakterisiert wird.

Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

Kaurinsäure.

Zur völligen Erschöpfung von 2 kg Kauri-Busch-Copal waren 72 Ausschüttelungen erforderlich, die uns 28 g Rohsäure lieferten, von denen jedoch schliesslich durch das viele Umkrystallisieren nur 12,8 g reine Säure erhalten wurden. Die Ausschüttelungen wurden zunächst von dem anhaftenden Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter stetigem Umrühren befreit, warm filtriert und nach dem völligen Erkalten in dünnem Strahle in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ebenfalls unter Umrühren mit einem Glasstabe eingetragen. Die Harzsäure schied sich hierbei gleich von Anfang an in weissen voluminösen Flocken ab. Sie wurde auf einem Filter gesammelt, von der Mutterlauge befreit und durch Waschen mit destilliertem Wasser von noch anhaftender Salzsäure und Ammoniumchlorid befreit, sodann bei gewöhnlicher Temperatur vor Licht geschützt getrocknet und aufbewahrt. Aus einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol erhielten wir die Säure krystallinisch, jedoch lag dieselbe erst nach zwölfmaligem Umkrystallisieren in absoluter Reinheit vor uns. Drei weitere Umkrystallisationen ergaben denselben Schmelzpunkt von 192°, auch verbrannte die Substanz auf dem Platinblech ohne Hinterlassung irgend welcher Asche. Es wurde der Säure der Name Kaurinsäure beigelegt. Dieselbe schmilzt glatt bei 192° und lassen die Krystalle unter dem Mikroskop die bekannte Wetzsteinform mit grosser Deutlichkeit erkennen. Die Kaurinsäure ist in allen üblichen Lösungsmitteln als: Aether, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Toluol, Benzol- und Petroläther ohne Färbung und Rückstand löslich, allerdings in Petroläther ausserordentlich schwierig, sie unterscheidet sich auch betreffs ihrer Löslichkeit von den amorphen Säuren des Kauri-Copals. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach saure Reaktion.

---

[1]) **Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter.**

Optisches Verhalten. Eine 2% Lösung im Polarisationsapparate beobachtet ergab das Resultat, dass die Säure die Polarisationsebene nach rechts dreht und zwar beträgt α = *Drehungswinkel* durch Versuch bestimmt + 2° 4′, also ρ = *spez. Drehungsvermögen* + 51,66.

Elementaranalyse. **Die Kaurinsäure über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, lieferte folgende Werte:**

1.	0,1504	Substanz verbrannte zu	0,3968	CO_2	und	0,1266 H_2O
2.	0,1347	„ „	„ 0,3562	„	„	0,1120 „
3.	0,1284	„ „	„ 0,3388	„	„	0,1080 „
4.	0,1132	„ „	„ 0,2988	„	„	0,0951 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	72,02	71,91	71,96	71,94	71,95
H:	9,31	9,20	9,26	9,23	9,25

Berechnet für die Formeln:

$C_{10}H_{14}O_2$	$C_{10}H_{15}O_2$	$C_{10}H_{16}O_2$
C: 72,28 H: 8,43	C: 71,85 H: 9,08	C: 71,43 H: 9,52

Wir entschieden uns für $C_{10}H_{16}O_2$.

Molekulargewicht. **Dasselbe wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Aceton (konst. Erhöhung 16,9°) als Lösungsmittel ausgeführt und lieferte folgende Werte:**

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Im Mittel:
164	177	165	168	174	175	170

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$ = 168.

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel hiermit ausgeschlossen.

Titration.

Säurezahl direkt:

1 g braucht 11,8 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 330,4 S.-Z. d.

Säurezahl indirekt:

1 g braucht 11,9 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 333,2 S.-Z. ind.

Verseifungszahl kalt:

Nach 24 Std: 1 g braucht 11,85 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 331,80 V.-Z. k.

Verseifungszahl heiss:

Nach 1 Std: 1 g braucht 11,95 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 334,60 V.-Z. h.

Säure- und Verseifungszahlen gaben hierbei ein übereinstimmendes Resultat, auch stimmen die bei der Säurezahlbestimmung erhaltenen Werte recht gut auf ein Monokaliumsalz.

Im Mittel erfordert:

1 g Säure braucht 11,85 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 0,23107 K
100 „ „ erfordern 23,107 % „
Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 23,3 „ „

Desgleichen lieferte auch die Jodzahl ein befriedigendes Ergebnis.

1 g Säure erfordert 59,65 ccm $^{n}/_{10}$ J = 0,7576 J
100 „ „ erfordern 75,76 % „
Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 76,00 „ „

Salze der Kaurinsäure.

Die Salzbildung der Kaurinsäure weicht von den übrigen Coniferenharzsäuren etwas ab, denn das Kaliumsalz derselben konnte weder durch Kochen der Säure mit Kaliumkarbonat noch durch Auskrystallisierenlassen aus heisser, verdünnter, mit Säure gesättigter Kalilauge erhalten werden, ja bei ersterem Versuch wurde sogar eine direkte Zersetzung der Säure bewirkt.

Das Kaliumsalz der vorliegenden Säure wurde in der Weise erhalten, dass wir dieselbe zunächst in heisser verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung lösten und nun Stückchen von reinem KOH hinzufügten. Hierbei schied sich das Kaliumsalz quantitativ in amorpher Form ab, das auf ein Filter gebracht und, durch scharfes Absaugen von KOH befreit, durch Auflösen in Aethylalkohol krystallinisch erhalten wurde. Das Kaliumsalz besteht aus nadelförmigen Krystallen, die fein verrieben und bei 100° getrocknet folgende Analysenwerte gaben.

0,4526 g kaurinsaures Kali lieferte 0,191 K_2SO_4 = 0,0856 K = 18,90 % K
Berechnet für $C_{10}H_{15}KO_2$ = 19,02 „ „

Das Bleisalz erhielten wir durch Fällen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung. Dasselbe bestand aus einem körnig-krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich war. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2685 g **kaurinsaures** Blei lieferte 0,1500 Pb SO_4 = 0,1023 Pb = 38,10 % Pb

Ein Salz der Formel $(C_{10}H_{15}O_2)_2Pb$ verlangt 38,32 „ „

Die Kaurinsäure verhält sich demnach, wie aus der Salzbildung ersichtlich, wie eine einbasische Säure.

Aldehyd- oder Ketongruppen waren in der Kaurinsäure nicht nachweisbar, da eine konzentrierte alkoholische Lösung der Säure mit einer spirituösen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, weder unter Anwendung von Wärme noch durch längeres Stehenlassen in der Kälte eine krystallinische oder ölige Abscheidung lieferte.

Gegen die Cholesterinreagentien zeigte die Kaurinsäure folgendes Verhalten:

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure schwach hellgelb (nach 24 Stunden rotbraun), Tropfenfärbung keine.

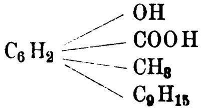
2. Mach'sche Reaktion: Rückstand violett, olivgrün.

3. Liebermann'sche Reaktion: Tritt nicht ein.

4. Tschugaeff'sche[1] Reaktion: Flüssigkeit zuerst schwach gelblich gefärbt, nach 24 Stunden bräunlichrot, Fluorescenz nicht vorhanden.

Zum Vergleich mit der Kaurinsäure wurde die von A. C. Oudemans[2] aus dem Harze von Podocarpus cupressina var. imbricata isolierte **Podocarpinsäure** herangezogen, mit der sie nicht nur äusserlich, sondern auch chemisch in einigen Beziehungen zu stehen scheint. Oudemans stellte von seiner Säure auf Grund zahlreicher und eingehender Untersuchungen die Formel $C_{17}H_{22}O_3$ auf.

Strukturformel:



$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\CH_3\\C_9H_{15}\end{array}\right.$$

Dieselbe ist rechtsdrehend (+ 136) und schmilzt zwischen 187 bis 188°. Sie ist eine Oxysäure und giebt normale, sowie saure Salze, im ganzen 3 Reihen nach den Typen: $C_{17}H_{21}MO_3$, $C_{17}H_{20}M_2O_3$ und $C_{17}H_{21}MO_3 + C_{17}H_{22}O_3$.

---

[1] In den früheren Publikationen über die Coniferenharze ist der Name fälschlich Tschugraeff geschrieben, was hiermit berichtigt werden mag.

[2] Onderzoekingen over het Podocarpinezuur (Naturkund. Verhandl. der Koninklyke Akademie van Wetenschappen Amsterdam 14, 1873).

Titration der Podocarpinsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 7,2 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 201,6 S.-Z. d.

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 7,4 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 207,2 S.-Z. ind.

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.: 1 g braucht 7,4 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 207,2 V.-Z. k.

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.: 1 g braucht 7,3 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 204,4 V.-Z. h.

Säure- und Verseifungszahlen stimmen hierbei ebenfalls mit einander überein und zwar finden wir im Mittel:

1 g Säure braucht 7,3 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 0,14235 K
100 „ „ erfordern 14,23 % „
Die Formel verlangt für das Monokaliumsalz 14,23 „ „

Jodzahl.

1 g Säure braucht 36,3 ccm $^{n}/_{10}$ J = 0,4608 J
100 „ „ erfordern 46,08 % „
Die Formel verlangt für die Monojodverbindung 46,3 „ „

Cholesterinreaktionen.

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos, Schwefelsäure erst farblos, dann gelb, nach 16 Stunden blutrot.
2. Mach'sche Reaktion. Rückstand violett, olivgrün.
3. Liebermann'sche Reaktion. Erst rot, dann rasche Entfärbung.
4. Tschugaeff'sche Reaktion. Flüssigkeit erst farblos, nach 24 Stunden rotbraun. Fluorescenz nicht vorhanden.

Ausschüttelung mit 1% Sodalösung.
Rohsäure.

Nachdem die ätherischen Lösungen mit Ammoniumkarbonatlösung erschöpft waren, schritten wir zur Ausschüttelung mit 1% Sodalösung. Der aus dieser Gruppe erhaltene Anteil bildete die Hauptmenge der Droge, nämlich 48—50%. Im ganzen waren hierzu 146 einzelne Ausschüttelungen erforderlich. Die Säure wurde in gleicher Weise wie bei der vorigen Gruppe behandelt und stellte ein lockeres, weisses, amorphes Pulver dar. In Petroläther ist sie im Gegensatz zur Kaurinsäure nur teilweise löslich, die weingeistige Lösung reagiert schwach sauer. Es gelang nicht, die Säure aus den verschiedensten Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten. Durch Bleiacetat wird sie in zwei verschiedene Bleisalze bezw. zwei verschiedene Säuren zerlegt, sie ist mithin als ein Gemenge zweier, wie wir später sehen werden, prozentisch gleich zusammengesetzter Säuren aufzufassen.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 9,8 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 274,4
1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0 } S.-Z. d.
1 „ „ 9,8 „ „ „ = 274,4

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 9,75 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 273,0
1 „ „ 9,9 „ „ „ = 277,2 } S.-Z. ind.
1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 9,9 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 277,2
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 10,1 „ „ „ = 282,8 } V.-Z. k.
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 10,1 „ „ „ = 282,8

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 9,8 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 274,4
„ 2 „ 1 „ „ 10,2 „ „ „ = 285,6 } V.-Z. h.
„ 3 „ 1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0

Wie ersichtlich, stimmen Säure- und Verseifungszahlen auch hierbei überein.

Cholesterinreaktionen.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion.** Chloroform farblos, Schwefelsäure dunkel bernsteingelb, Tropfenbildung farblos.

2. **Mach'sche Reaktion.** Rückstand rötlich olivengrün.

3. **Liebermann'sche Reaktion.** Rubinrot, violett, violett bräunlich.

4. **Tschugaeff'sche Reaktion.** Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

α- und β-Kaurolsäure.

Da die eben beschriebene Rohsäure aus keinem der bekannten Lösungsmittel, selbst nach monatelangem Stehen krystallinisch erhalten werden konnte, so schritten wir zu der vorhin bereits erwähnten Trennung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, wodurch dieselbe in zwei Bestandteile in ein in Alkohol unlösliches und ein in Alkohol lösliches Bleisalz übergeführt wurde. Niederschlag und Filtrat, welche beide Harzsäure enthielten, behandelten wir nun behufs Isolierung der letzteren getrennt von einander auf nachstehende Weise.

1. Den Niederschlag von harzsaurem Blei wuschen wir verschiedene Male mit Alkohol aus, pressten ihn dann zwischen Filtrierpapier und trugen ihn portionsweise in mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Alkohol ein. Hierbei ging die freigewordene Harzsäure

in den Alkohol über, während das Blei als Bleisulfat zu Boden fiel. Wir filtrierten ab und gossen die Lösung in mit HCl angesäuertes Wasser, wobei sich die Harzsäure in weissen Focken abschied, letztere wurde gesammelt, gewaschen und getrocknet, behufs Reinigung in Aether gelöst, mit 1% Sodalösung ausgeschüttelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

2. Da in der vom Bleiniederschlage abfiltrierten Flüssigkeit durch einen erneuten Zusatz von Bleiacetat keine Abscheidung mehr bemerkt wurde, versetzten wir dieselbe tropfenweise mit verdünnter H_2SO_4, wobei sich wiederum das Blei als Bleisulfat absetzte, während die freigewordene Harzsäure in Lösung ging, aus der wir sie dann genau nach der eben beschriebenen Methode gewannen.

Beide Säuren bildeten lockere, weisse, amorphe Pulver und zwar nannten wir die durch Blei fällbare Säure α-Kaurolsäure, die durch Blei nicht fällbare Säure β-Kaurolsäure. Beide Säuren waren in den bekannten Lösungsmitteln völlig, in Petroläther nur teilweise löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt unter 100°.

α-Kaurolsäure fängt bei 75° an zu sintern und schmilzt bei 81 bis 83°.

β-Kaurolsäure fängt bei 78° an zu sintern und schmilzt zwischen 85—87°.

Die alkoholischen Lösungen der beiden Säuren reagieren schwach sauer und sind optisch inaktiv.

Cholesterinreaktionen.

α-Kaurolsäure.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** Chloroform schwach hellgelb, Schwefelsäure braungelb, Tropfenbildung undeutlich.
2. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand violettrot, olivengrün.
3. **Liebermann'sche Reaktion:** kirschrot, violett, stumpfrot, hellbraun.
4. **Tschugaeff'sche Reaktion:** Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

β-Kaurolsäure.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** Chloroform farblos, Schwefelsäure hellbernsteingelb, Tropfenfärbung keine.
2. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand rötlich, schmutzig grün.
3. **Liebermann'sche Reaktion:** Rot, violett, blau, bräunlich.
4. **Tschugaeff'sche Reaktion:** Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säuren gab folgende Werte:

α-Kaurolsäure:

0,1140	Substanz	0,3068	CO_2	und 0,1036	H_2O
0,1204	„	0,3070	„	„ 0,1051	„
0,1104	„	0,3069	„	„ 0,1039	„
0,1704	„	0,4586	„	„ 0,1553	„

β-Kaurolsäure:

0,1445	Substanz	0,3863	CO_2	und 0,1318	H_2O
0,1656	„	0,4820	„	„ 0,1333	„
0,1598	„	0,3885	„	„ 0,1297	„
0,1865	„	0,5083	„	„ 0,1701	„

α-Kaurolsäure.

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	73,39	73,44	73,42	73,41	73,41
H:	10,09	10,24	10,12	10,12	10,14

β-Kaurolsäure.

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	73,11	73,40	73,23	73,36	73,27
H:	10,13	10,25	9,97	10,12	10,11

Mithin:

	α-Kaurolsäure (im Mittel):	β-Kaurolsäure (im Mittel):	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2$:
C:	73,41	73,27	73,46
H:	10,14	10,11	10,20

Titration.

α-Kaurolsäure:

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht	9,95	ccm n/2 KOH	=	278,6	S.-Z. d.
1 „ „	10,0	„ „ „	=	280,0	
1 „ „	10,0	„ „ „	=	280,0	

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht	10,1	ccm n/2 KOH	=	282,8	S.-Z. ind.
1 „ „	9,95	„ „ „	=	278,6	
1 „ „	9,9	„ „ „	=	277,2	

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.	1 g braucht	10,0	ccm n/2 KOH	=	280,0	V.-Z. k.
„ 2 × 24 „	1 „ „	9,95	„ „ „	=	278,6	
„ 3 × 24 „	1 „ „	9,95	„ „ „	=	278,6	

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.	1 g braucht	10,0	ccm n/2 KOH	=	280,0	V.-Z. h.
„ 2 „	1 „ „	10,1	„ „ „	=	282,8	
„ 3 „	1 „ „	10,1	„ „ „	=	282,8	

Eine Verseifungszahl wurde auch hierbei nicht konstatiert.

Im Mittel:

1 g braucht 10,0 ccm $^n/_2$ KOH = 0,195 K
100 „ erfordern 19,5 % „
Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 19,8 „ „

Jodzahl:

1 g braucht 50,5 ccm $^n/_{10}$ J
1 „ „ 50,2 „ „ „
1 „ „ 50,8 „ „ „

Im Mittel:

1 g braucht 50,0 ccm $^n/_{10}$ J = 0,6443 J
100 „ erfordern 64,43 % „
Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 64,7 „ „

β-Kaurolsäure:

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 10,0 ccm $^n/_2$ KOH = 280
1 „ „ 9,9 „ „ „ = 277,2 S.-Z. d.
1 „ „ 9,9 „ „ „ = 277,2

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 9,9 ccm $^n/_2$ KOH = 277,2
1 „ „ 10,1 „ „ „ = 282,8 S.-Z. ind.
1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 10,1 ccm $^n/_2$ KOH = 282,8
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0 V.-Z. k.
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 10,2 „ „ „ = 285,6

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 10,2 ccm $^n/_2$ KOH = 285,6
„ 2 „ 1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0 V.-Z. h.
„ 3 „ 1 „ „ 10,2 „ „ „ = 285,6

Auch bei den Kaurolsäuren ist also die Säurezahl gleich der Verseifungszahl.

Im Mittel:

1 g Säure braucht 10,1 ccm $^n/_2$ KOH = 0,1969 K
100 „ „ erfordern 19,69 % „
Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 19,8 „ „
Die Kaurolsäuren sind also auch einbasische Säuren.

Jodzahl:

1 g braucht 50,4 ccm $^n/_{10}$ J
1 „ „ 50,6 „ „ „
1 „ „ 50,5 „ „ „

Im Mittel:

1 g braucht 50,5 ccm $^n/_{10}$ J = 0,6443 J
100 „ erfordern 64,43 % „
Die Formel verlangt für die Monojodverbindung 64,7 „ „

Ausschüttelung mit 1% Kalihydratlösung.

Rohsäure.

Nachdem die ätherischen Lösungen mit Natronkarbonat völlig erschöpft waren, gingen wir zur Ausschüttelung mit 1% Kalihydratlösung über. Es bedurfte hierbei noch 116 einzelner Ausschüttelungen, wobei wiederum 20—22 % einer, von den anderen Säuren verschiedenen Harzsäure erhalten wurde. Der Gang ihrer Gewinnung ist genau derselbe wie bei den vorhin beschriebenen. Sie stellt ebenso wie die anderen ein weisses, lockeres, amorphes Pulver dar, das in allen bekannten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, von dem es zum grössten Teil gelöst wurde, löslich ist; jedoch aus keinem derselben unter Anwendung zahlreicher Varianten krystallinisch erhalten werden konnte. Die weingeistige Lösung reagierte neutral. Auch bei dieser Säure stimmen Säure- und Verseifungszahlen mit einander überein.

Titration:

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 8,1 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 226,8
1 „ „ 8,2 „ „ „ = 229,6
1 „ „ 8,1 „ „ „ = 226,8
} S.-Z. d.

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 8,1 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 226,8
1 „ „ 8,25 „ „ „ = 231,0
1 „ „ 8,2 „ „ „ = 229,6
} S.-Z. ind.

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 8,1 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 226,8
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 8,3 „ „ „ = 232,4
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 8,5 „ „ „ = 238,0
} V.-Z. k.

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 8,2 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 229,6
„ 2 „ 1 „ „ 8,4 „ „ „ = 235,2
„ 3 „ 1 „ „ 8,35 „ „ „ = 233,8
} V.-Z. h.

Cholesterinreaktionen.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** Chloroform farblos, Schwefelsäure goldgelb, Tropfenfärbung nicht vorhanden.
2. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand rötlich, schmutzig grün.
3. **Liebermann'sche Reaktion:** Rot, violett, blau, blaugrau, bräunlich.
4. **Tschugaeff'sche Reaktion:** Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

(Fortsetzung folgt.)

Kaurinol- und Kauronolsäure.

Da, wie wir bereits vorhin erwähnten, aus der Rohsäure ein krystallinisches Produkt nicht erhalten werden konnte, so versuchten wir dieselbe in gleicher Weise, wie bei der Sodagruppe durch Bleiacetat zu zerlegen. Auch hierbei gelang es uns, die Rohsäure durch genanntes Reagenz in ein in Alkohol unlösliches und ein in Alkohol lösliches Bleisalz überzuführen, aus denen wir dann wiederum in angegebener Weise die betreffenden Harzsäuren isolierten. Dieselben unterscheiden sich jedoch im Gegensatz zur α- und β-Kaurolsäure sowohl in ihrer prozentischen chemischen Zusammensetzung, als auch in ihrem chemischen Verhalten von einander. Wir nannten die aus dem in Alkohol unlöslichen Bleisalz abgeschiedene Harzsäure Kaurinolsäure, während die aus dem in Alkohol löslichen Bleisalz isolierte Säure den Namen Kauronolsäure erhielt. Beide Säuren sind in den bekannten Lösungsmitteln als: Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig etc. völlig, in Petroläther zum grössten Teil löslich, während sie in Wasser völlig unlöslich sind. Auch diese beiden Säuren liegen nur in amorphem Zustande vor und bilden weisse voluminöse Pulver. Sie sind optisch inaktiv.

Kaurinolsäure.

Die Säure beginnt bei 125° zu sintern und schmilzt bei 128—130°. Gegen die Cholesterinreagentien zeigt sie folgendes Verhalten:

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure schwach braungelb, Tropfenbildung farblos.
2. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, schmutzig grün.
3. Liebermann'sche Reaktion: Kirschrot, violett, blau, stumpfrot, braun.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0,1372 Substanz 0,3825 CO_2 und 0,1550 H_2O
0,1049 „ 0,2923 „ „ 0,1181 „
0,1066 „ 0,2968 „ „ 0,1188 „
0,1115 „ 0,3099 „ „ 0,1258 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	76,03	75,99	75,93	75,80	75,93
H:	12,55	12,50	12,38	12,52	12,48

Berechnet für die Formeln

$C_{17}H_{32}O_2$:	$C_{17}H_{33}O_2$:	$C_{17}H_{34}O_2$:
C: 76,12 H: 11,94	C: 75,83 H: 12,28	C: 75,56 H: 12,59

Wir entschieden uns für $C_{17}H_{34}O_2$.

Titration.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 7,2 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 201,6
1 „ „ 7,1 „ „ „ = 198,8 } S.-Z. d.
1 „ „ 7,3 „ „ „ = 204,4

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 7,2 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 201,6
1 „ „ 7,2 „ „ „ = 201,6 } S.-Z. ind.
1 „ „ 7,25 „ „ „ = 203,0

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 7,2 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 201,6
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 7,3 „ „ „ = 204,4 } V.-Z. k.
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 7,3 „ „ „ = 204,4

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 7,4 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 207,2
„ 2 „ 1 „ „ 7,3 „ „ „ = 204,4 } V.-Z. h.
„ 3 „ 1 „ „ 7,4 „ „ „ = 207,2

Die Kaurinolsäure giebt also keine Verseifungszahl, sondern nur eine Säurezahl und zwar wurde im Mittel gefunden:

1 g Säure braucht 7,3 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 0,1423 K
100 „ „ erfordern 14,23 % „
Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 14,4 „ „

Die Kaurinolsäure verhält sich also wie eine einbasische Säure.

Jodzahl:

1 g braucht 37 ccm $^{n}/_{10}$ J
1 „ „ 37,2 „ „ „
1 „ „ 36,8 „ „ „

Im Mittel:

1 g braucht 37 ccm $^{n}/_{10}$ J = 0,4694 J
100 „ erfordern 46,94 % „
Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 47,2 „ „

Kauronolsäure.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt im Gegensatz zu dem der Kaurinolsäure unter 100°. Sie sintert bei ca. 80° zusammen und schmilzt bei 86—89°. Obgleich auch sie nur eine Säurezahl liefert und zwar hierbei ebenfalls ein Monokaliumsalz bildet, differiert dieselbe dennoch wesentlich von der Kaurinolsäure.

Die Elementaranalyse der Kauronolsäure gab folgende Werte:

0,0991 Substanz	0,2616 CO_2	und	0,1086 H_2O
0,1012 „	0,2669 „	„	0,1103 „
0,1042 „	0,2743 „	„	0,1137 „
0,1446 „	0,3814 „	„	0,1581 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	71,99	71,92	71,79	71,93	71,90
H:	12,17	12,11	12,12	12,14	12,13

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{24}O_2$:
C: 72,0 H: 12,0.

Titration.

Säurezahl a) direkt:

1 g	braucht	9,5 ccm $^n/_2$ KOH	= 266,0	S.-Z. d.
1 „	„	9,4 „ „ „	= 263,2	
1 „	„	9,4 „ „ „	= 263,2	

Säurezahl b) indirekt:

1 g	braucht	9,6 ccm $^n/_2$ KOH	= 268,8	S.-Z. ind.
1 „	„	9,45 „ „ „	= 264,6	
1 „	„	9,65 „ „ „	= 270,2	

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.	1 g	braucht	9,9 ccm $^n/_2$ KOH	= 277,2	V.-Z. k.
„ 2 × 24 „	1 „	„	9,7 „ „ „	= 271,6	
„ 3 × 24 „	1 „	„	9,95 „ „ „	= 278,6	

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.	1 g	braucht	9,9 ccm $^n/_2$ KOH	= 277,2	V.-Z. h.
„ 2 „	1 „	„	10,0 „ „ „	= 280,0	
„ 3 „	1 „	„	10,0 „ „ „	= 280,0	

Hieraus ergiebt sich im Mittel:

1 g braucht 9,8 $^n/_2$ KOH =	0,1911 K
100 „ erfordern	19,11 % „
Die Formel verlangt für das Monokaliumsalz	19,5 „ „

Jodzahl.

1 g Säure	braucht	49,9 ccm	$^n/_{10}$ J
1 „ „	„	49,5 „	„ „
1 „ „	„	49,7 „	„ „

Im Mittel:

1 g Säure erfordert 49,7 ccm $^n/_{10}$ J =	0,6315 J
100 „ „ erfordern	63,15 % „
Die Formel verlangt für die Monojodverbindung	63,27 „ „

Cholesterinreaktionen.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** Chloroform farblos, Schwefelsäure hellgelb, Tropfenbildung farblos.

2. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand rötlich, schmutzig grün.

3. **Liebermann'sche Reaktion:** Rot, violett, blau, stumpfrot, braun.

4. **Tschugaeff'sche Reaktion:** Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vohanden.

II. Kauroresen.

Nachdem die ätherischen Lösungen völlig durch fraktioniertes Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat-, Natriumkarbonat- und Kalihydratlösung erschöpft waren, wuschen wir den Aether mehrmals mit Wasser und destillierten ihn dann auf dem Dampfbade ab. Hierbei hinterblieb eine gelb gefärbte, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die, wie die nachstehenden Untersuchungen ergaben, aus einem Gemisch von ätherischem Oel und einem resenartigen Körper, dem **Kauroresen**, zusammengesetzt war. Behufs Trennung beider unterwarfen wir das Produkt der Destillation mit heissen Wasserdämpfen, wobei das ätherische Oel überdestillierte, während im Kolben ein in der Kälte sich fest zusammenbackender Kuchen hinterblieb. Nachdem alles ätherische Oel übergegangen (die Hauptmenge war schon nach 2 Tagen überdestilliert, die letzten Spuren nach 7 Tagen), wurde der zurückbleibende Teil, der in der Kälte nichts mehr an Kalihydratlösung abgab, längere Zeit hiermit gekocht, allein ohne Erfolg. Die abfiltrierten Flüssigkeiten gaben auf Zusatz von verdünnter überschüssiger Salzsäure keinen Niederschlag. Der Körper verhielt sich also auch in der Hitze resistent gegen KOH und charakterisierte sich dadurch als Resen. Eine gleiche Resistenz bewies auch eine ätherische Auflösung des Körpers Natronkarbonatlösung gegenüber. Wir bezeichneten ihn mit dem Namen **Kauroresen**. Dasselbe bildet einen hellgelben Harzkuchen von zäher Beschaffenheit. Es ist vollkommen löslich in Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Aceton, Aether, Essigäther, Essigsäure etc., in Petroläther nur zum geringen Teil, von heisser 80%iger Chloralhydratlösung wird es zwar in der Wärme mit Opalescenz gelöst, scheidet sich jedoch hieraus beim Erkalten wieder quantitativ ab. Seine spirituöse Lösung reagiert neutral und ist vollkommen indifferent gegen alkoholische Bleiacetatlösung. Sämtliche Krystallisationsversuche schlugen fehl, desgleichen auch alle Versuche, den Körper irdendwie zu zerlegen oder in analysenreiner Form zu erhalten. Das unreine Kauroresen besitzt einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, es schmilzt schon bei 63—65°. Die Ausbeute betrug 250 g.

Allgemeine Löslichkeitstabelle der Säuren und Resene des Kauricopal.

	Aethyl-alkohol	Methyl-alkohol	Amyl-alkohol	Aether	Essig-äther	Essig-säure	Chloro-form	Aceton	Petrol-äther	80 % Chloralhydratlösung		
										kalt	warm	Farbe
Kaurinsäure	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	sehr schwer löslich	schwer löslich	leicht löslich	farblos
α-Kaurolsäure . . .	„	„	„	„	„	„	„	„	nur zum Teil	„	„	„
β-Kaurolsäure . . .	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Kauronolsäure . . .	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Kaurinolsäure . . .	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„
Kauroresen	„	„	„	„	„	„	„	„	„	fast unlöslich	„	Opalescenz
Podocarpinsäure . .	„	„	„	„	„	„	„	„	löslich	schwer löslich	„	farblos

III. Aetherisches Oel.

Das auf die eben beschriebene Weise erhaltene ätherische Oel wurde über $CaCl_2$ getrocknet und im Fraktionierkolben destilliert. Es bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die das Licht schwach bricht. Sein Geruch ist sehr angenehm, er erinnert an Melisse oder Citrone; das spez. Gewicht beträgt bei + 15° 0,835. Der Siedepunkt liegt zwischen 150—160°, die Hauptmenge geht bei 156 bis 160° über. Das Oel mischt sich mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform etc. in jedem Verhältnis, während es im frischen Zustande eine neutrale Reaktion zeigt, büsst es diese Eigenschaft beim Stehenlassen in dünner Schicht an der atmosphärischen Luft ein, es verfärbt sich zuerst, reagiert sauer und verharzt dann schliesslich.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

Der neuseeländische Kauri-Busch-Copal besteht aus:

I. Freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph und nur ein kleiner Teil krystallinisch ist.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhält man die krystallinische Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$; sie verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen resultieren 2 amorphe, der Kaurinsäure homologe Säuren, α- und β-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$, beide sind von gleicher prozentischer Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen alkoholische Bleiacetatlösung.

Aus den Kalihydratausschüttelungen gewinnt man zwei verschiedene amorphe Harzsäuren. Die Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$ aus dem in Alkohol unlöslichen Bleisalz isoliert, und die Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$, die man aus dem in Alkohol löslichen Bleisalz erhält. Alle Säuren geben nur Säurezahlen, keine Verseifungszahlen.

II. Einem resenartigen Körper, dem Kauroresen, das sich gegen Kalihydrat völlig indifferent verhält und nicht analysenrein zu erhalten war.

III. Aetherischem Oel.

IV. Spuren Bitterstoff.

100 Teile des neuseeländischen Kauri-Busch-Copals sind zusammengesetzt:

Soda-löslicher Teil 73—75 %.	An Ammoniumkarbonat gehend:	
	Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$	1,5 %
	An Natriumkarbonat gehend:	
	$C_{12}H_{20}O_2$: α- und β-Kaurolsäure	48—50 „
	An Kalihydrat gehend:	
	Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$ Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$	20—22 „
Soda-unlöslicher Teil 24—25 %.	Aetherisches Oel	12,5 „
	Resen	12,2 „
	Bitterstoff	0,5—1 „

Der Kauri-Busch-Copal verhält sich also ganz wie ein Coniferenharz und seine Abstammung von einer Dammara erscheint also auch durch die Analyse bestätigt.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

38. Ueber das Harz von Pinus silvestris.

Von A. Tschirch und B. Niederstadt.

(Eingegangen den 27. I. 1901.)

Wir erhielten das Harz von Pinus silvestris aus Finland durch Herrn Apotheker Keto. Herr Keto, der sich die Mühe nicht hatte verdriessen lassen, das Harz in seiner Heimat persönlich einzusammeln, teilte uns über die Gewinnung desselben an Ort und Stelle folgendes mit. Die Kiefernstämme werden im Herbste zunächst geschält, jedoch in der Weise, dass sie nicht ganz und gar von der Rinde entblösst werden, sondern dass man noch eine ungefähr 1 m lange und ca. 10 cm breite Rindenschicht stehen lässt, um ein zu frühzeitiges Absterben der Bäume zu verhindern. Man lässt die Stämme nun überwintern, während welcher Zeit sich das Harz an der Oberfläche ansammelt und erhärtet. Im Frühjahr werden übrigens dann die Bäume gefällt, in kleine Quer- und Längsstücke gespalten und in

Muffeln, die man in die Erde gräbt, unter möglichstem Luftabschluss oder doch nur geringer Luftzufuhr verbrannt, behufs Gewinnung von Theer.

Wir haben es somit mit einem pathologischen Coniferenharze¹) zu thun, das im vorliegenden Falle den Vorzug hat, von verbürgter Provenienz zu sein, ein Faktor, den man bei der chemischen Untersuchung von Harzen nicht hoch genug anschlagen kann.

Das Harz von Pinus silvestris ist schon verschiedentlich Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen gewesen.

Unverdorben²) fand in dem Harze von Pinus silvestris Pininsäure und Silvinsäure, welch' letztere Flückiger, Liebermann³) und Emmerling für identisch mit der Abietinsäure hielten. Maly⁴) hingegen ist anderer Ansicht, indem er beide Namen für verschiedene nebeneinander im Fichtenharze vorkommende Substanzen benutzt, bezw. den Namen Silvinsäure für Zersetzungsprodukte der Abietinsäure, Pimarsäure und des Colophoniums braucht.

Ducommun, der ebenfalls über das Harz von Pinus silvestris arbeitete, erwähnt in seiner Abhandlung hierüber den auffälligen Befund, dass Pimarsäure aus dem Colophonium des Stammes und Abietinsäure aus dem Colophonium der Wurzel von Pinus silvestris erhalten werden kann⁵).

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, ist es bei der chemischen Untersuchung eines Harzproduktes selbst ein und desselben Baumes also nicht gleichgiltig von welchem Teile desselben es stammt.

Das von uns zur Untersuchung herangezogene Material hatte Herr Keto direkt von den Stämmen durch Abschaben gewonnen.

Das Rohprodukt.

Dasselbe stellte ein unsauberes Gemenge von Harz, Holz- und Rindenstücken dar und besass aromatischen Geruch. Das Harz löste sich vollkommen und leicht in Aether und hinterliess dabei die als Verunreinigung vorhandenen Substanzen, besonders Holzstückchen etc., die allein 25 % des Rohproduktes bildeten. Vom Aether befreit, stellte der zurückbleibende Teil eine gleichmäſsige, schön goldgelbe Masse dar. Das Harz ist in Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Terpentinöl völlig löslich, Petroläther bewirkt nur eine teilweise Lösung, und Wasser extrahiert nur den Bitterstoff.

---

¹) Vergl. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. S. 277.

²) Ueber die Harze, Poggendorff's Annalen 11 (1827), S. 27 u. 393. Berzelius Lehrbuch, 4. Auflage.

³) Ber. d. d. chem. Ges. 17, S. 1885.

⁴) Liebig's Annalen 149 (1869), S. 244; 161 (1872), S. 115.

⁵) Etude sur les acides cristallisables des Abietinées, Thèse Berne 1885.

Titration.

Dieselbe wurde auf gleiche Weise wie beim Kauri-Copal (s. d.) ausgeführt.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 5,6 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 156,8
1 „ „ 5,9 „ „ „ = 165,2
1 „ „ 5,8 „ „ „ = 162,4

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 5,8 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 162,4
1 „ „ 5,8 „ „ „ = 162,4
1 „ „ 5,6 „ „ „ = 156,8

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 5,6 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 156,8
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 5,6 „ „ „ = 156,8
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 5,7 „ „ „ = 159,6

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 5,7 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 159,6
„ 2 „ 1 „ „ 5,8 „ „ „ = 162,4
„ 3 „ 1 „ „ 5,8 „ „ „ = 162,4

Wie aus der Titration ersichtlich, ist zwischen den Säure- und Verseifungszahlen ein Unterschied nicht wahrzunehmen; wir können daher im vorliegenden Falle nur von einer Säurezahl sprechen.

Jodzahl.

Auch hier, sowie bei den aus dem Rohharz isolierten Harzsäuren wurden Jodzahlen bestimmt, die wie beim Kauri-Copal befriedigende Resultate lieferten:

	Im Mittel:		Gef. Jodzahl:
1 g braucht 52 ccm $^{n}/_{10}$ J	51,7	=	65,66
1 g „ 50 „ „ „			
1 „ „ 53 „ „ „			

Trockene Destillation.

80 g Harz wurden in einer Retorte auf dem Sandbade bei allmählich gesteigerter Temperatur in gleicher Weise wie beim Kauri-Copal angegeben (s. d.) einer fraktionierten, trockenen Destillation unterworfen. Zuerst ging das ätherische Oel über, dann bei zunehmender Hitze ein dunkel gefärbtes Harzöl von brenzlichem Geruch und zuletzt ein zähes, braunschwarzes Zersetzungsprodukt von charakteristischem Theergeruch. In der Retorte hinterblieb nur wenig verkohlte Substanz. Auch hierbei konnte im Verlauf der trockenen Destillation eine Sublimation von Bernsteinsäure an den Wandungen der Retorte nicht wahrgenommen werden, doch gelang es dieselbe aus den Destillationsprodukten zu

isolieren und zu identifizieren. Der Gang hierbei war genau der gleiche, wie wir ihn beim Kauri-Copal beschrieben haben. Die wässerigen Lösungen gaben auf Zusatz von Eisenchlorid-, Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung die betreffenden charakteristischen Niederschläge, auch glückte es in diesem Falle, etwas Bernsteinsäure zu sublimieren. Die Krystalle schmolzen bei 184°, doch war ihre Ausbeute zur Elementaranalyse zu gering.

Bitterstoff.

Wir erhielten denselben durch mehrmalige Extraktion des Harzes mit heissem Wasser, konnten ihn jedoch nicht krystallinisch gewinnen und mussten uns daher auf die charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung beschränken.

Methode der Untersuchung des Harzkörpers.

Auch hierbei benutzten wir dieselbe Methode, die beim Kauri-Copal und anderen Coniferenharzen günstige Resultate geliefert hatte. Das Harz wurde in Aether gelöst und successive fraktioniert mit 1 % Ammoniumkarbonat-, Natriumkarbonat- und Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Aus den hierbei erhaltenen Harzseifen wurden durch Eintragen in verdünnte Salzsäure die betreffenden Harzsäuren isoliert, dieselben gewaschen, getrocknet und in den verschiedensten Lösungsmitteln gelöst zur Krystallisation beiseite gestellt. In den ätherischen Lösungen bleibt dann ein gegen Kali indifferenter Harzkörper und das ätherische Oel zurück. Durch Destillation mit heissen Wasserdämpfen gelingt es, das ätherische Oel vollständig von dem Harzkörper zu trennen, der sich auch beim Verseifen mit 1 % KOH in der Hitze indifferent verhält und sich dadurch als Resen charakterisiert.

Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

In analoger Weise, wie dies bei den Ausschüttelungen der ätherischen Lösung des Kauri-Copals der Fall war, begannen wir auch hier zuerst mit 1 % Ammoniumkarbonatlösung. Beim Eintragen der Ammoniumkarbonatausschüttelung in mit überschüssiger HCl angesäuertes Wasser erhielten wir jedoch nur eine kaum fassbare Abscheidung, die überdies stark braun gefärbt war, was jedenfalls von verunreinigenden Substanzen herrührte. Desgleichen auch lieferten alle folgenden weiteren Ausschüttelungen mit 1 % Ammoniumkarbonatlösung ein negatives Resultat, selbst die Anwendung einer

2 %- sowie 5 %-Lösung erwies sich als zwecklos. Das Harz verhielt sich mithin indifferent gegen Ammoniumkarbonat, doch benutzten wir bei einer jedesmaligen neuen Portion Harz zunächst die Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung, indem uns dieselbe hierbei als Reinigung diente.

Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung.

Nachdem die ätherische Lösung an Ammoniumkarbonat nichts mehr abgegeben hatte, schritten wir zur fraktionierten Ausschüttelung mit 1 % Sodalösung. Es war hierbei zu beobachten, dass sämtliche Harzsäuren quantitativ an Natriumkarbonat gingen, denn auch die späteren Ausschüttelungen mit verschieden prozentiger Kalihydratlösung lieferten keine erneuten Harzsäureabscheidungen mehr. Insgesamt waren bei dieser Gruppe 112 einzelne Ausschüttelungen erforderlich, die von 750 g des reinen Ausgangsmaterials 432 g Rohsäure lieferten. Die Säure fiel gleich von Anfang an in reinen, weissen Flocken aus. Die Rohsäure, die wir in gleicher Weise, wie früher schon des öfteren erwähnt, erhielten, stellte ebenfalls ein weisses, amorphes, lockeres Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen löslich, nur in Wasser unlöslich ist. Reines Kalihydrat in Stücken scheidet aus der Lösung der Harzsäure in wässeriger, verdünnter Kalilauge, das Kalisalz der Säure bezw., wie wir später sehen werden, der Säuren quantitativ ab. Die weingeistige Lösung der Rohsäure reagiert sauer, auch liefert sie ebenfalls keine Verseifungszahl sondern nur eine Säurezahl.

Titration:

Säurezahl a) direkt:

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ g braucht } 7{,}8 \text{ ccm } {}^n/_2 \text{ KOH} = 218{,}4 \\ 1 \;„\;\; „\;\; 7{,}9 \;„\; „\; „\; = 221{,}2 \\ 1 \;„\;\; „\;\; 7{,}9 \;„\; „\; „\; = 221{,}2 \end{array}\right\} \text{S.-Z. d.}$$

Säurezahl b) indirekt:

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ g braucht } 8{,}0 \text{ ccm } {}^n/_2 \text{ KOH} = 224{,}0 \\ 1 \;„\;\; „\;\; 7{,}9 \;„\; „\; „\; = 221{,}2 \\ 1 \;„\;\; „\;\; 8{,}0 \;„\; „\; „\; = 224{,}0 \end{array}\right\} \text{S.-Z. ind.}$$

Verseifungszahl a) kalt:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Nach } 24 \text{ Std. } 1 \text{ g braucht } 8{,}0 \text{ ccm } {}^n/_2 \text{ KOH} = 224{,}0 \\ „\; 2 \times 24 \;„\; 1 \;„\;\; „\;\; 8{,}1 \;„\; „\; „\; = 226{,}8 \\ „\; 3 \times 24 \;„\; 1 \;„\;\; „\;\; 8{,}1 \;„\; „\; „\; = 226{,}8 \end{array}\right\} \text{V.-Z. k.}$$

Verseifungszahl b) heiss:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Nach } 1 \text{ Std. } 1 \text{ g braucht } 8{,}1 \text{ ccm } {}^n/_2 \text{ KOH} = 226{,}8 \\ „\; 2 \;„\; 1 \;„\;\; „\;\; 8{,}2 \;„\; „\; „\; = 229{,}6 \\ „\; 3 \;„\; 1 \;„\;\; „\;\; 8{,}1 \;„\; „\; „\; = 226{,}8 \end{array}\right\} \text{V.-Z. h.}$$

Jodzahl:

1 g braucht 40,5 ccm $^{n}/_{10}$ J	Im Mittel:		Gef. Jodzahl:
1 „ „ 40,2 „ „ „	40,5	=	51,43
1 „ „ 40,8 „ „ „			

Cholesterinreaktionen.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion.** Chloroform farblos, Schwefelsäure goldgelb, Tropfenfärbung nicht vorhanden.

2. **Mach'sche Reaktion.** Rückstand grünlich-grau.

3. **Liebermann'sche Reaktion.** Kirschrot, violett, stumpfrot, bläulich, gelbbraun.

4. **Tschugaeff'sche Reaktion.** Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

Silveolsäure.

Um aus der erwähnten Rohsäure Krystalle zu erhalten, lösten wir sie in einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol auf. Bereits nach 14tägigem Stehen machte sich eine Abscheidung von Krystallen, allerdings neben grossen Mengen amorpher, zäher, dunkelgefärbter Produkte bemerkbar. Wir liessen zur weiteren Krystallisation die Lösung ruhig mehrere Wochen hindurch stehen, gossen alsdann dieselbe von den abgeschiedenen Krystallen ab und stellten die Mutterlauge zur weiteren Krystallisation beiseite. Die erhaltenen Krystalle wurden gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt. Wenngleich die Krystalle schon nach dreimaligem Umkrystallisieren farblos erhalten wurden, änderte sich dennoch ihr Schmelzpunkt konstant. Erst bei der zwölften Umkrystallisation erhielten wir einen konstanten Schmelzpunkt, der bei 138° lag und auch bei weiterem viermaligem Umkrystallisieren derselbe blieb. Auch verbrannte die Substanz auf dem Platinblech ohne Hinterlassung irgend welcher Asche. In ihrer Krystallform gleicht die Säure weder der Pimar- noch der Abietinsäure, auch zeigt sie in ihrem chemischen Verhalten erhebliche Differenzen von denselben. Sie krystallisiert in mehr oder weniger regelmässigen quadratischen Blättchen, die meist zu einem Konglomerat vereinigt sind. Wir gaben ihr den Namen Silveolsäure. Sie ist in allen bekannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser vollkommen und glatt löslich, selbst in Petroläther. Gegen alkoholische Bleiacetatlösung verhält sie sich indifferent. Die alkoholische Lösung ist absolut farblos, reagiert sauer und dreht die Polarisationsebene nicht.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

0,2031	Substanz	0,5686	CO_2	und	0,1690 H_2O
0,1965	„	0,5499	„	„	0,1637 „
0,1421	„	0,3990	„	„	0,1200 „
0,1148	„	0,3289	„	„	0,0968 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	76,28	76,14	76,10	76,15	76,17
H:	9,23	9,25	9,30	9,36	9,28

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{20}O_2$.
C: 76,36 H: 9,09.

Molekulargewichtsbestimmung.

Dieselbe wurde nach der **Beckmann**'schen Siedepunktsmethode mit Aceton (konst. Erhöhung 6,9°) als Lösungsmittel ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

1.	2.	3.	4.	5.	6.		Im Mittel:	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2$:
216	206	236	198	217	200	=	212	220

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{14}H_{20}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen.

Titration.

Säurezahl a) direkt:
1 g braucht 9 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 252,0

Säurezahl b) indirekt:
1 g braucht 8,9 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 249,2

Verseifungszahl a) kalt:
Nach 24 Std. 1 g braucht 9,0 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 252,0

Verseifungszahl b) heiss:
Nach 1 Std. 1 g braucht 9,05 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 253,4

Die Silveolsäure giebt mithin nur eine Säurezahl und zwar im Mittel
1 g braucht 9,0 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 0,1755 K
100 „ erfordern 17,55% „
Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 17,7 „ „

Jodzahl:
1 g braucht 45,45 ccm $^{n}/_{10}$ J = 0,5769 J
100 g erfordern 57,69% „
Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 57,7 „ „

Salze der Silveolsäure.

Auch in der Salzbildung weicht die Silveolsäure von der Pimar- und Abietinsäure ab und schliesst sich der Kaurinsäure an. So z. B. erhielten wir das **Kaliumsalz** der Silveolsäure in ganz analoger Weise wie das der Kaurinsäure (s. d.). Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert und in äusserst feinen nadelförmigen Krystallen erhalten.

Das fein verriebene und bei 100° getrocknete Salz ergab folgende Werte:

0,5152 silveolsaures Kali gaben 0,1729 K_2SO_4 = 0,0775 K = 15,042 % K
100 g silveolsaures Kali $C_{14}H_{19}KO_2$ erfordern . . . . . . 15,116 „ „

Das **Baryumsalz** der Silveolsäure wurde durch Umsetzen des Kalisalzes mit $BaCl_2$ gewonnen und durch Auflösen in Alkohol ebenfalls krystallinisch erhalten. Es wurde in demselben das Baryum als Baryumsulfat bestimmt.

0,4521 $(C_{14}H_{19}O_2)_2Ba$ gaben 0,1804 $BaSO_4$ = 0,1061 Ba = 58,81 % Ba
Ein Salz der Formel $(C_{14}H_{19}O_2)_2Ba$ verlangt . . . . . 58,79 „ „

Es wurden also hierbei, ebenso wie bei der Titration nur neutrale Salze gebildet, wodurch die Silveolsäure als einbasische Säure charakterisirt wird.

Bei der Silveolsäure war eine Aldehyd- oder Ketongruppe nicht nachweisbar.

Cholesterinreaktionen.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** Chloroform farblos, Schwefelsäure bräunlich-gelb, Tropfenbildung farblos.
2. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand violettrot, olivgrün.
3. **Liebermann'sche Reaktion:** Hellrot, dunkelrot, violett, blau, rötlichbraun.
4. **Tschugaeff'sche Reaktion:** Flüssigkeit rosarot, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

Wie nachfolgende Tabelle zeigt, weicht die Silveolsäure sowohl von der Abietinsäure wie auch der Pimarsäure erheblich ab. Sie steht dem Homologen der beiden Säuren $C_{14}H_{18}O_2$ sehr nahe.

Silveolsäure: $C_{14}H_{20}O_2$.

Gefunden im Mittel:	Berechnet:
C: 76,17	C: 76,36
H: 9,28	H: 9,09

Schmelzpunkt: 138°.
Optisches Verhalten: Inaktiv.
Krystallform: Mehr oder weniger regelmässige Blättchen zu einem Konglomerat vereinigt.

Abietinsäure: $C_{19}H_{28}O_2$ (Mach).

Gefunden im Mittel:	Berechnet:
C: 78,87	C: 79,16
H: 9,83	H: 9,72

Schmelzpunkt: 153—154°.
Optisches Verhalten: $[\alpha]_D = -69,96$.
Krystallform: Triklin, in Blättchen ähnlich dem Gips.

Dextro-Pimarsäure: $C_{20}H_{30}O_2$ (Vesterberg und Mach).

Gefunden im Mittel:	Berechnet:
C: 79,31	C: 79,47
H: 10,2	H: 9,93

Schmelzpunkt: 210—211°.

Optisches Verhalten: $[\alpha]_D = +59{,}2$.

Krystallform: Rhombisch (sphen. hemiedrisch) in derben Drusen.

α- und β-Silvinolsäure.

Die Hauptmenge der durch Soda aus dem Harz von Pinus silvestris isolierten Harzsäuren war hingegen amorpher Natur. Wir prüften daher eine Probe der von den Krystallen befreiten Mutterlauge, da dieselbe nach monatelangem Stehen keine krystallinischen Abscheidungen mehr wahrnehmen liess auf ihr Verhalten gegen alkoholische Bleiacetatlösung. Auch hierbei wurde die amorphe Säure in ein in Alkohol unlösliches und ein in Alkohol lösliches Bleisalz gespalten. Nunmehr nahmen wir die Trennung der gesamten amorphen Säuremenge vor und erhielten auf diese Weise eine α-Silvinolsäure durch Abspaltung aus dem in Alkohol unlöslichen Bleisalz und eine β-Silvinolsäure auf gleiche Weise aus dem in Alkohol löslichen Bleisalz. Um zu konstatieren, ob wirklich ein lösliches Bleisalz vorlag, wurde ein Teil des Filtrates, in welchem ein weiterer Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung keinen Niederschlag mehr hervorrief, in nicht angesäuertes Wasser eingetragen. Der hierbei entstandene weisse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser so lange nachgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Reaktion auf Blei mehr zeigte, und hierauf getrocknet. Einen Teil des trockenen Niederschlages lösten wir in Alkohol und fügten verdünnte H_2SO_4 hinzu, wobei ein Niederschlag von $PbSO_4$ entstand. Einen anderen Teil der alkoholischen Lösung säuerten wir zuvörderst mit Essigsäure an und leiteten dann H_2S ein, wobei ein Niederschlag von Schwefelblei entstand. Sowohl α- wie β-Silvinolsäure bilden ein amorphes, weisses, lockeres Pulver; sie sind in den bekannten Lösungsmitteln völlig löslich, hingegen in Wasser unlöslich.

Ihre alkoholischen Lösungen reagieren sauer und sind beide optisch inaktiv. Auch konnte keine von beiden Säuren selbst nach der Trennung mit Blei krystallinisch erhalten werden. In ihrer prozentischen Zusammensetzung weichen sie zwar etwas von einander ab, zeigen aber sonst ein gleiches Verhalten. Die Schmelzpunkte beider Säuren liegen unter 100°.

α-Silvinolsäure.

Sie beginnt bei 85° zu sintern und war bei 90° völlig geschmolzen. Die Elementaranalyse ergab:

$$\begin{array}{llllll}
0{,}1085 & \text{Substanz} & 0{,}3019 & CO_2 & \text{und} & 0{,}1079\ H_2O \\
0{,}1053 & \text{„} & 0{,}2929 & \text{„} & \text{„} & 0{,}1030\ \text{„} \\
0{,}1112 & \text{„} & 0{,}3092 & \text{„} & \text{„} & 0{,}1101\ \text{„} \\
0{,}1184 & \text{„} & 0{,}3289 & \text{„} & \text{„} & 0{,}1170\ \text{„}
\end{array}$$

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	75,88	75,86	75,83	75,76	75,82
H:	11,04	10,87	11,00	10,97	10,97

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{26}O_2$

C: 75,64 H: 10,92

Bei der Titration giebt sie ebenso wie die β-Silvinolsäure nur eine Säurezahl.

Titration.

Säurezahl a) direkt:

$$\left.\begin{array}{llllllll}
1\ \text{g} & \text{braucht} & 8{,}2 & \text{ccm} & ^{n}/_{2} & \text{KOH} & = & 229{,}6 \\
1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}2 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 229{,}6 \\
1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}0 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 224{,}0
\end{array}\right\}\ \text{S.-Z. d.}$$

Säurezahl b) indirekt:

$$\left.\begin{array}{llllllll}
1\ \text{g} & \text{braucht} & 8{,}3 & \text{ccm} & ^{n}/_{2} & \text{KOH} & = & 232{,}4 \\
1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}2 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 229{,}6 \\
1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}25 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 231{,}0
\end{array}\right\}\ \text{S.-Z. ind.}$$

Verseifungszahl a) kalt:

$$\left.\begin{array}{llllllllll}
\text{Nach} & 24\ \text{Std.} & 1\ \text{g} & \text{braucht} & 8{,}3 & \text{ccm} & ^{n}/_{2} & \text{KOH} & = & 232{,}4 \\
\text{„} & 2 \times 24\ \text{„} & 1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}35 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 233{,}8 \\
\text{„} & 3 \times 24\ \text{„} & 1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}3 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 232{,}4
\end{array}\right\}\ \text{V.-Z. k.}$$

Verseifungszahl b) heiss:

$$\left.\begin{array}{llllllllll}
\text{Nach} & 1\ \text{Std.} & 1\ \text{g} & \text{braucht} & 8{,}4 & \text{ccm} & ^{n}/_{2} & \text{KOH} & = & 235{,}2 \\
\text{„} & 2\ \text{„} & 1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}35 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 233{,}8 \\
\text{„} & 3\ \text{„} & 1\ \text{„} & \text{„} & 8{,}4 & \text{„} & \text{„} & \text{„} & = & 235{,}2
\end{array}\right\}\ \text{V.-Z. h.}$$

Im Mittel:

1 g erfordert 8,3 ccm $^{n}/_{2}$ KOH = 0,1618 K

100 „ erfordern 16,18% „

Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 16,3 „ „

Jodzahl:

$$\begin{array}{llllll}
1\ \text{g} & \text{braucht} & 42{,}2 & \text{ccm} & ^{n}/_{10} & \text{J} \\
1\ \text{„} & \text{„} & 41{,}8 & \text{„} & \text{„} & \text{„} \\
1\ \text{„} & \text{„} & 42{,}05 & \text{„} & \text{„} & \text{„}
\end{array}$$

Im Mittel:

1 g erfordert 42 ccm $^{n}/_{10}$ J = 0,53288 J

100 „ erfordern 53,288% „

Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 53,30 „ „

Cholesterinreaktionen.

1. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** Chloroform farblos, Schwefelsäure goldgelb, Tropfenbildung farblos.

2. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand rötlich violett, schmutzig grün.

3. **Liebermann'sche Reaktion:** Rot, violett, blau, bräunlich, gelbbraun.

4. **Tschugaeff'sche Reaktion:** Flüssigkeit rosarot, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

β-Silvinolsäure.

Die β-Silvinolsäure fängt bei 89° an zu sintern und schmilzt vollständig bei 95°. Ihre Elementaranalyse gab folgende Werte:

0,1432 Substanz 0,3942 CO_2 und 0,1390 H_2O
0,1420 „ 0,3904 „ „ 0,1401 „
0,1697 „ 0,4668 „ „ 0,1671 „
0,1545 „ 0,4249 „ „ 0,1521 „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	75,07	74,97	75,02	75,01	75,01
H:	10,80	10,96	10,94	10,93	10,90

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{24}O_2$:
C: 75,00 H: 10,71.

Titrationen.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 8,6 ccm $^n/_2$ KOH = 240,8
1 „ „ 8,6 „ „ „ = 240,8 S.-Z. d.
1 „ „ 8,7 „ „ „ = 243,6

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 8,7 ccm $^n/_2$ KOH = 243,6
1 „ „ 8,85 „ „ „ = 247,8 S.-Z. ind.
1 „ „ 8,8 „ „ „ = 246,4

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 8,9 ccm $^n/_2$ KOH = 249,2
„ 2 × 24 „ 1 „ „ 8,85 „ „ „ = 247,8 V.-Z. k.
„ 3 × 24 „ 1 „ „ 8,95 „ „ „ = 250,6

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 8,9 ccm $^n/_2$ KOH = 249,2
„ 2 „ 1 „ „ 8,95 „ „ „ = 250,6 V.-Z. h.
„ 3 „ 1 „ „ 8,95 „ „ „ = 250,6

Im Mittel:

1 g braucht 8,8 ccm $^n/_2$ KOH = 0,1716 K
100 „ erfordern 17,16 % „
Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 17,4 „ „

Jodzahl:

1 g braucht 44,3 ccm $^n/_{10}$ J
1 „ „ 44,6 „ „ „
1 „ „ 44,5 „ „ „

Im Mittel:

1 g braucht 44,5 ccm $^n/_{10}$ J = 0,5654 J
100 „ erfordern 56,54 % „
Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 56,6 „ „

Cholesterinreaktionen.

1. Salkowki-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure bräunlich gelb, Tropfenbildung farblos.
2. Machsche Reaktion: Rückstand rötlich, violett bis olivgrün.
3. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau bräunlich, gelbgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rosarot, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

Da der α-Silvinolsäure die Formel $C_{15}H_{26}O_2$, der β-Silvinolsäure die Formel $C_{14}H_{24}O_2$ zukommt, so sind also beide homolog.

Ausschüttelung mit Kalihydratlösung.

Nachdem die Ausschüttelungen mit Soda beendigt waren, schritten wir zur Kalihydratgruppe. Zuerst wandten wir eine 1% Kalilauge an, ohne jedoch beim Eintragen der Harzseifenlösung in angesäuertes Wasser irgend welche Abscheidung wahrnehmen zu können, desgleichen waren auch alle späteren fraktionierten Ausschüttelungen mit 2 %- und 5 %-Kalilauge resultatlos. Mithin waren alle Harzsäuren quantitativ an Soda gegangen.

Silvoresen.

Nachdem die ätherischen Lösungen durch fraktionierte Ausschüttelung vollständig erschöpft waren, wurde der Aether mehrmals mit Wasser gewaschen und alsdann auf dem Dampfbade abgezogen. Es hinterblieb hierbei im Kolben eine gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die, wie wir gleich sehen werden, aus einem Gemenge von aetherischem Oel und einem resenartigen Körper zusammengesetzt war. Zur Trennung beider wurde die Flüssigkeit einer Destillation mit heissen Wasserdämpfen unterworfen, wobei das ätherische Oel überging, während das Resen zurückblieb.

Um zu sehen, ob das Resen in der Hitze noch etwas an Kalihydrat abgebe, wurde es längere Zeit hiermit gekocht, jedoch ebenfalls mit negativem Resultate, auch verhielt sich seine ätherische Lösung beim Ausschütteln mit den üblichen Alkalien vollkommen resistent. Es lag also hier ein Körper vor uns, der sich durch alle seine Eigenschaften als ein Resen charakterisierte. Er wurde mit dem Namen Silvoresen bezeichnet. Dasselbe ist in allen bekannten Lösungsmitteln löslich, selbst in Petroläther, sowie 80 % Chloralhydratlösung, in letzterer löste es sich allerdings nur in der Wärme auf, schied sich hingegen in der Kälte nicht aus, die Lösung war gelbgefärbt. Sämtliche Versuche, das Resen weiter zu spalten misslangen, auch schlugen alle Krystallisationsversuche fehl. Die alkoholische Lösung des Resens ist gegen Lackmus völlig indifferent. Sein Schmelzpunkt liegt äusserst niedrig, es schmilzt schon bei einer Temperatur von 58—60°.

Löslichkeitstabelle der Säuren und des Resens des Harzes von Pinus silvestris.

	Aethyl-Alkohol	Methyl-Alkohol	Amyl-Alkohol	Aether	Essigäther	Essigsäure
Silveolsäure . .	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
α-Silvinolsäure .	„	„	„	„	„	„
β-Silvinolsäure .	„	„	„	„	„	„
Silvoresen. . . .	„	„	„	„	„	„

	Chloroform	Aceton	Petroläther	80% Chloralhydratlösung kalt	warm	Farbe
Silveolsäure . .	löslich	löslich	löslich	schwer löslich	leicht löslich	farblos
α-Silvinolsäure .	„	„	„	„	„	„
β-Silvinolsäure .	„	„	„	„	„	„
Silvoresen. . . .	„	„	„	fast unlöslich	„	„

III. Aetherisches Oel.

Die Hauptmenge des ätherischen Oeles ging bei der vorhin erwähnten Destillation am ersten Tage über, die letzten Anteile waren nach ca. 8 Tagen abgetrieben. Das ätherische Oel wurde zunächst über $CaCl_2$ getrocknet und dann im Fraktionierkolben destilliert. Sein Siedepunkt liegt zwischen 155—163°, das spez. Gewicht beträgt 0,840. Im frischen Zustande bildet es eine wasserhelle, leicht bewegliche, schwach lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das Oel mischt sich mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform etc. in jedem Verhältnis. Im frischen Zustande reagiert es neutral, während es beim Aufbewahren in einem offenen Gefäss an der atmosphärischen Luft zersetzt wird und saure Reaktion annimmt. Die Ausbeute an ätherischem Oel betrug 145 g.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind kurz folgende.

Das Harz von Pinus silvestris aus Finland besteht aus:

I. Freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph, nur ein kleiner Teil krystallinisch ist.

Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung sowohl mit Ammoniumkarbonat-, als auch zum Schluss mit Kalihydratlösung geht keine Harzsäure an dieselben über, hingegen werden die Harzsäuren quantitativ von Soda gebunden. Aus dieser Rohsäure erhielten wir durch Auflösen in Alkohol und Krystallisieren die krystallinische Silveolsäure $C_{14}H_{20}O_2$, die sich Alkalien gegenüber wie eine einbasische Säure verhält. Durch Trennung mit alkoholischer Bleiacetatlösung wurde aus der restierenden Mutterlauge ein in Alkohol unlösliches und ein in Alkohol lösliches Bleisalz gewonnen, aus ersterem wurde die α-Silvinolsäure $C_{15}H_{26}O_2$, aus letzterem die β-Silvinolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ abgespalten. Letztere beiden Säuren sind amorph. Sämtliche Säuren geben nur Säurezahlen und keine Verseifungszahlen.

II. Einem resenartigen Körper, dem Silvoresen, welches sich gegen Kalihydrat völlig indifferent verhält und nicht analysenrein zu erhalten war.

III. Aetherischem Oel.

IV. Spuren Bitterstoff, Bernsteinsäure, sowie geringe Mengen verunreinigender Substanzen.

100 Teile Harz von Pinus silvestris aus Finland sind zusammengesetzt:

An Natriumkarbonat gehend:

Soda löslicher Teil 60—62 %	Silveolsäure $C_{14}H_{20}O_2$	1,5 %
	α-Silvinolsäure $C_{15}H_{26}O_2$ β-Silvinolsäure $C_{14}H_{24}O_2$	58—60 „
Soda unlöslicher Teil 35—36 %	Aetherisches Oel	15 „
	Resen	20—21 „
Spuren Bitterstoff, Bernsteinsäure und verunreinigenden Substanzen		1—2 „

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

Beiträge zur Kenntnis des Zimmt.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen 9. II. 1901.)

Die nachfolgenden Mitteilungen sind etwas verschiedener Natur und stehen nur in lockerem Zusammenhange mit einander. Während einige derselben vielleicht von allgemeinem Interesse sind, sind andere als Bausteine zu betrachten, die einem künftigen Monographen dieser interessanten, aber in mancher Beziehung recht schwierigen Droge vielleicht willkommen sein werden. — Jedenfalls wollte ich das wertvolle Material, das der pharmakognostischen Sammlung des Polytechnikums im Laufe der letzten Jahre von verschiedenen Seiten zuging, nicht unverarbeitet lassen.

1.

Eine sehr schöne Sammlung von Ceylon-Zimmt, bestehend in Herbar-Material, für die Gewinnung der Rinde abgeschnittenen Zweigen und einer vollständigen Kollektion Handelsmuster der fertigen Rinde von Gebr. Volkart in Colombo, die mein verehrter Kollege, Prof. Dr. Schröter von seiner in Gemeinschaft mit Herrn M. Pernod unternommenen Reise um die Erde mitgebracht und mir zur Bearbeitung überlassen hat, setzte mich in den Stand, über diese edelste Zimmtsorte einige neue Thatsachen zu ermitteln, über die ich im folgenden berichte. (Einen kurzen, vorläufigen Bericht habe ich schon in der Vierteljahrsschr. d. Naturforsch. Ges. in Zürich, 45. Jahrg. 1900, S. 199 gegeben.)

Nach den bisher vorliegenden Angaben[1]) werden von den strauchig gehaltenen Pflanzen von Cinnamomum zeylanicum Breyne die 1½—2 Jahre alten, etwa 3 m hohen und 15 mm dicken Stockausschläge geschnitten, an denselben in Entfernungen von je etwa 20—25 cm die Rinde durchgeschnitten, der Länge nach aufgeschlitzt und abgezogen. Dann werden mit geeigneten Instrumenten die äusseren Teile der Rinde abgekratzt (nach Flückiger l. c. nur die Oberhaut), je 8 bis 10 solcher Röhren in einander gesteckt, dieselben dann getrocknet usw.

Die so gewonnene, für den Handel fertige Rinde soll nun nach den überall übereinstimmenden Angaben folgenden Bau zeigen: sie ist zu äusserst begrenzt durch den an der Aussenseite des Phloëms liegenden „gemischten sklerotischen Ring“, der aus den Gruppen primärer Bastfasern und dem dazwischen und darunter sklerosierten Parenchym besteht. (Die ausserhalb dieses Ringes liegenden Partieen, die Epidermis, der Kork und das Parenchym der primären Rinde sind, wie soeben erwähnt, abgekratzt.) Daran schliesst sich dann das Gewebe des primären Phloëms und das sekundäre Phloëm. Nach diesen Angaben wäre also der Bau des Ceylonzimmtes bei den verschiedenen Stücken eines Schösslings und den verschiedenen Sorten ein übereinstimmender.

Die Untersuchung der genannten Sammlung zeigte mir nun, dass diese Angaben teilweise nicht richtig sind. Ich bemerke zunächst, dass die mir vorliegenden, abgeschnittenen Schösslinge nach den von Herrn Prof. Schröter mitgeteilten Angaben nur ein Alter von 8 Monaten haben sollen, in welchem Alter sie geschnitten und verarbeitet werden, dass sie aber doch zuweilen erheblich dicker wie 15 mm sind, ich messe z. B. 20, 22 und 25 mm, selbst Stücke, die fast noch gar keine Korkbildung zeigen, messen 20 mm.

Der Bau der primären Rinde, die also an der Handelsware fehlt, ist nun folgender: Die Zellen der Epidermis sind ziemlich hoch, an der Aussenwand stark kutikularisiert, in der abgezogenen Epidermis sind sie an jungen Achsen fast quadratisch (Fig. 1), später strecken sie sich, dem Dickenwachstum folgend, stark und werden durch dünne, auf der Längsrichtung senkrecht stehende Radialwände in 2—4 Tochterzellen geteilt (Fig. 2). An die Epidermis schliesst sich, ohne Hypoderm, das Parenchym der primären Rinde (Fig. 3), in welchem die bekannten Oelzellen mit verkorkten Wänden (Fig. 3b, 4b) und bisher durchweg übersehene faserförmige, verdickte, schwach verholzte Zellen auffallen (Fig. 3a, 4a). Sie erscheinen schon in wenige Millimeter dicken Zweigen in ziemlicher Anzahl. Nun folgen die Bündel der primären Bastfasern (Fig. 3e) und dazwischen das zu Steinzellen umgebildete Parenchym (Fig. 3d), mit den Fasern den erwähnten gemischten sklerotischen Ring bildend. Die Steinzellen sind stark tangential gestrekt und in ganz jungen Rinden, wie für die Lauraceen charakteristisch, nur an der Innenwand und an den Seitenwänden verdickt. Später findet eine Verstärkung des Ringes durch Sklerosierung der angrenzenden Parenchymzellen statt und diese zeigen dann oft eine ringsherum gleichmässige Verdickung. Der Ring entsteht sehr frühzeitig, an der 1 mm dicken Spitze junger, etwa 15 cm hoher Pflanzen ist er schon ausgebildet und zwar ist hier eine einzige Reihe Parenchymzellen zwischen den Faserbündeln verholzt (Fig. 5, 6). Zunächst ist er völlig kontinuierlich, später tritt durch das Dickenwachstum Parenchym dazwischen, das dann meistens auch sklerotisch wird, aber doch in einzelnen Gruppen dünnwandig bleibt, so dass der Ring an diesen Stellen unterbrochen ist. Die primären Fasern sind verholzt.

---

[1]) z. B. Flückiger, Pharmakognosie 3. Auflage 1891, S. 600 und Tschirch, Indische Nutz- und Heilpflanzen S. 86.

Nach der bisher allgemein gebräuchlichen Anschauung bleibt nun der Ring in diesem Zustande bestehen und ist besonders an der Droge immer aufzufinden. Meine Untersuchung hat mir aber gezeigt, dass das nicht richtig ist, dass der Ring ziemlich frühzeitig durch Korkbildung abgeworfen und durch einen anderen abweichend gebauten ersetzt wird. Diese Vorgänge, soweit ich sie konstatieren konnte, sind folgende: Der Kork entsteht, wie dies schon von Tschirch[1]) gezeigt ist, zunächst in der ersten subepidermalen Schicht und zwar ziemlich frühzeitig, zuweilen schon an dünnen, höchstens 0,5 cm dicken Zweigen (Fig. 7). Indessen bleibt es hier bei den ersten Anfängen und ausgiebiger zeigt sich die Korkbildung erst an den oberen, etwa 1,2—1,5 cm dicken Enden der Stockausschläge. Man erkennt hier in ziemlicher Menge auf der dunkelgrünlich braunen Epidermis kleine, hellbraune, durchschnittlich 1 mm grosse runde Flecke. Sie sind an der einen Seite des Zweiges spärlich oder fehlen hier ganz, offenbar der Oberseite des Zweiges[2]). In der Mitte ist jeder Fleck emporgewölbt und meist mit wulstigen Rändern in der Längsrichtung der Achse des Zweiges aufgerissen. Sie machen so den Eindruck von Lenticellen, obschon mir, wie ich ausdrücklich hervorhebe, es nicht gelungen ist, Spaltöffnungen sonst in der Epidermis aufzufinden. Auch im Querschnitt machen diese Gebilde den Eindruck von Lenticellen. In den jüngsten Stadien, die ich untersuchen konnte, die als einfache Hervorwölbungen auftraten und die in der Mitte noch nicht aufgerissen sind, lassen sich an der dicksten Stelle unter der Epidermis 10 Lagen von Korkzellen erkennen, die äussersten und innersten Reihen sind dünnwandig, mittlere Reihen zeigen die für die Lauraceen so charakteristische Verdickung der Innenwand und teilweise auch der Seitenwände, eine Schicht, die auch oft etwas nach aussen gewölbt ist, ist an der Aussenwand verdickt, wie dies auch anscheinend von Tschirch beobachtet ist. In der Mitte dieses linsenförmigen Korkkörpers ist der Wachstum resp. die Neubildung von Zellen am energischsten, die Epidermis vermag dem Druck nicht mehr Widerstand zu leisten und reisst auf, wie ich das schon erwähnte. Die Zellen der älteren Korkschichten runden sich dann ab, es entstehen reichliche Intercellularräume und damit ein Füllgewebe, wie es meist für die Lenticellen charakteristisch ist. Nebenbei will ich bemerken, dass durch diese aufgerissenen Stellen häufig ein Pilz eindringt, dessen schwärzlich gefärbtes Mycel man von hier aus weit in die Rinde hinein verfolgen kann.

---

[1]) Tschirch und Oesterle, Atlas. Band I, S. 129.

[2]) Haberlandt, Physiologische Pflanzenanatomie, II. Aufl. 1896, pag. 409.

Von diesen Stellen verbreitet sich nun die Korkbildung zentrifugal, stossen mehrere solcher Korkflecken zusammen, so verschmelzen sie mit einander und es können dann auf der an den trockenen Zweigen dunkelen Epidermis helle Korkflecke von ziemlicher Ausdehnung entstehen, die mehrere aufgerissene Stellen erkennen lassen. Bleiben die Stellen isoliert, so erreichen sie einen Durchmesser von einigen Millimetern. Unter allen Umständen stellt aber das Korkkambium seine Thätigkeit hier bald ein und in tieferen Lagen der primären Rinde entsteht ein neues Kambium, durch das nun Teile der primären Rinde mit den oben erwähnten Fasern, Oelzellen und ev. Steinzellen abgetrennt werden. Auch die Thätigkeit dieses Kambiums erlischt bald, und es entsteht ein neues, welches nun häufig den gemischten sklerotischen Ring sprengt, insofern es, etwas schief vorlaufend, sich durch die oben erwähnten dünnwandigen Parenchymzellen hindurch und nun auf der Innenseite des sklerotischen Ringes weiter zieht und denselben an einer anderen aus Parenchym bestehenden Stelle wieder verlässt (Fig. 8). Es wird also so durch das Korkkambium ein Stück des gemischten sklerotischen Ringes allmählich herausgeschnitten und rückt durch die weitere Thätigkeit des Korkkambiums allmählich nach aussen. Dieser Vorgang wiederholt sich und der sklerotische Ring kann so auf lange Strecken, schliesslich sogar völlig durch den Kork abgetrennt und herausgerückt werden. Seine Reste kann man dann mehr oder weniger noch zusammenhängend in den durch Korkbänder von einander getrennten Parenchympartieen der Borke erkennen. An seiner Stelle entsteht nun ein neuer Ring, der aber nur aus Steinzellen besteht, keine Faserbündel einschliesst und dadurch leicht vom ersten Ring unterschieden werden kann. Das Gewebe, aus dem der zweite Ring hervorgeht, kann verschieden sein und zwar kommt 1. in Betracht das Phelloderm. Die Phellodermbildung ist bei den später entstehenden Korkkambien eine sehr starke, ich habe z. B. bis 50 Lagen von Phellodermzellen

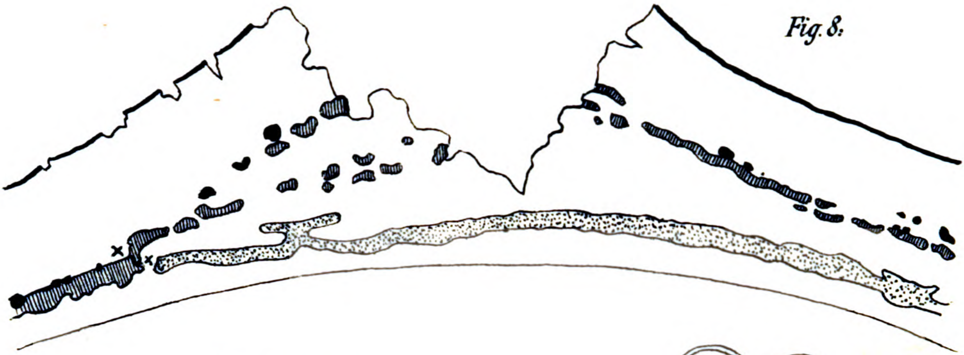


Fig. 8.

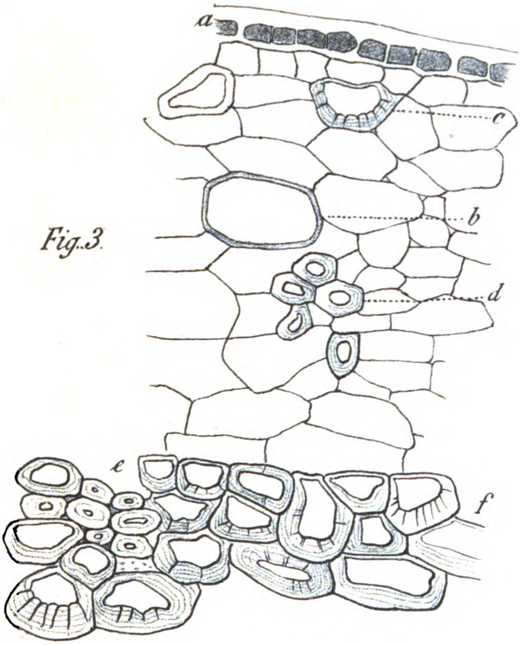


Fig. 3.

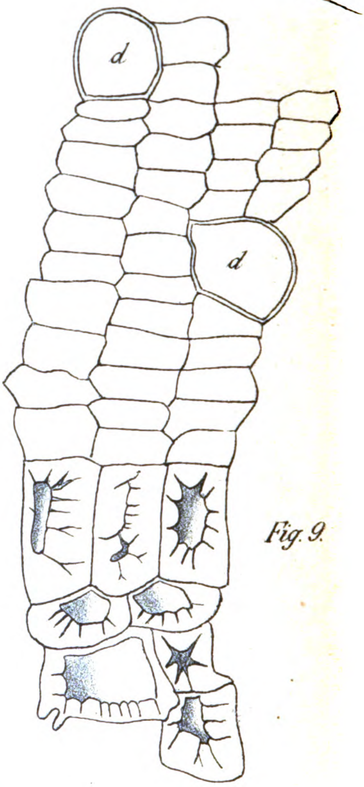


Fig. 9.

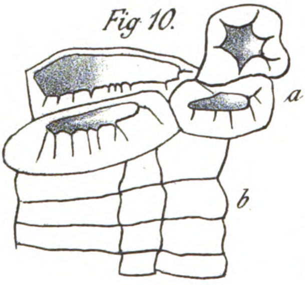


Fig 10.

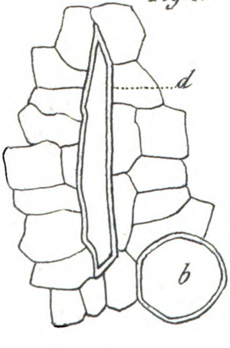


Fig. 4.

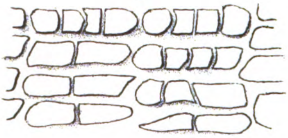


Fig. 2.

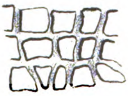


Fig. 1.

Fig. 11

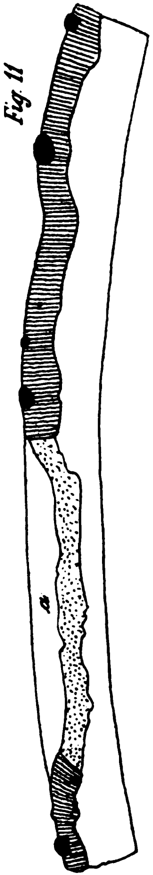


Fig. 7.

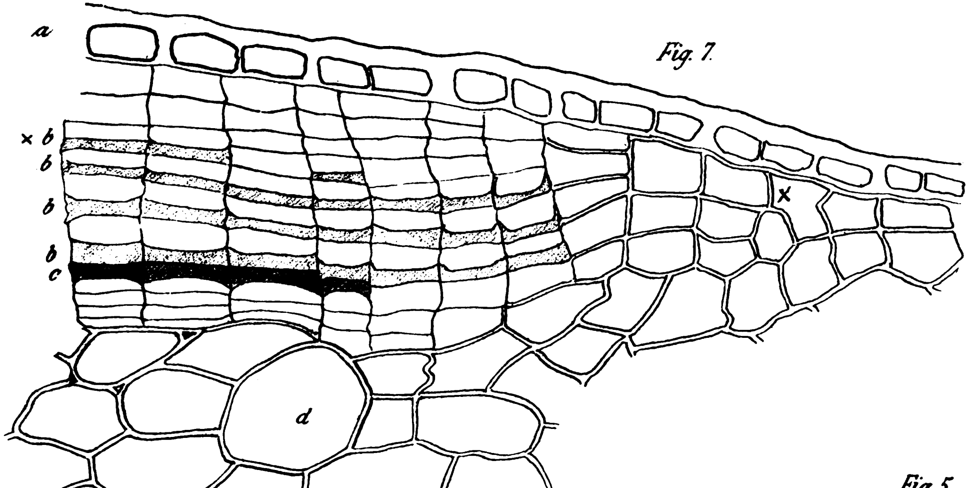


Fig. 5

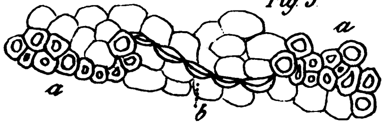
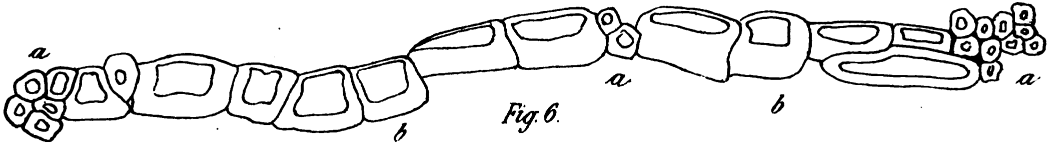


Fig. 6.



gezählt, in denen dann wie im normalen Parenchym Oelzellen und Steinzellen entstehen. Diese letzteren kommen vereinzelt mit in dünnwandigem Gewebe vor, aber auch in Gruppen in lockerem Zusammenhang mit dem neuen sklerotischen Ringe, zuweilen lässt die Lage der äussersten Steinzellenschicht des Ringes zu den nächsten Phellodermzellen keinen Zweifel an ihre Zusammengehörigkeit aufkommen (Fig. 9). Dann weiter kann 2., wenn das auch nur ganz ausnahmsweise vorzukommen scheint, Gewebe der sekundären Rinde an der Bildung des Ringes sich beteiligen, was daraus hervorgeht, dass man im Ringe und sogar an seiner Aussenseite zuweilen sekundäre Bastfasern sieht. Es erscheint selbstverständlich, dass danach 3. auch alle anderen Teile zwischen dem Innenrande des ursprünglichen „gemischten Ringes" und den äusseren Teilen der sekundären Rinde sich an der Bildung des neuen Ringes beteiligen können. Dieser Nachweis eines nach Abtrennung des ersten neu entstehenden zweiten sklerotischen Ringes ist ganz interessant und kommt bei den Lauraceen offenbar nicht ganz selten vor. Ich habe vor kurzem bei Besprechung einer neuen Kotorinde[1]) gezeigt, dass solche sklerotischen Ringe ohne Fasern, die also nicht die primären sein können, da bisher keine Lauracee bekannt ist, welche in der primären Rinde keine Fasern bildet, in der Gattung *Caryodaphne, Ochnodaphne, Actinodaphne. Tetranthera, Haasia* und *Mespilodaphne*, ferner bei den beiden *Kotorinden* und bei einer Rinde von *Linaloëholz* aus Guyana vorkommen. Ich habe damals schon die Vermutung ausgesprochen, dass der ursprüngliche Ring durch Borkebildung abgeworfen sei und dass der zur Beobachtung gelangte ein neuer sei, sowie dass an seiner Bildung sich das Phelloderm beteiligen müsse. Nur in einem weiteren Punkte habe ich meine damalige Ansicht zu modifizieren. Mir hatte damals zur Vergleichung auch ein Stück alter Stammrinde von Cinnamomum zeylanicum vorgelegen und dieses liess überhaupt keinen sklerotischen Ring erkennen, sondern nur von einander isolierte Gruppen von Steinzellen. Ich glaubte, daraus schliessen zu müssen, dass hier sekundär überhaupt kein neuer Ring entsteht, sondern nur Gruppen von Steinzellen. Die Untersuchung des neuen Materials hat mir nun also gezeigt, dass das nicht richtig ist, sondern dass, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, Cinnamomum zeylanicum allerdings einen sekundären Ring bildet. Das Studium der verschiedenen Handelssorten hat mir dann ferner gezeigt, dass später bei fortschreitendem Dickenwachstum dieser Ring gesprengt wird, indem sich dünnwandiges Parenchym dazwischen schiebt und erst so die isolierten Gruppen von

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 1899.

Steinzellen zu stande kommen, zu denen wohl hier und da noch eine nachträgliche Sklerose von Parenchym kommen mag.

Diese Resultate sind nun auch für die Praxis nicht ganz uninteressant. Wie ich schon eingangs sagte, gehört zu den mir zur Verfügung gestellten Materialien auch eine vollständige Kollektion für den Handel fertig zubereiteter Rinde in 8 verschiedenen Mustern.

Ich gebe zunächst einige Maſse derselben:

Bezeichnung	Dicke der Rinde in mm	Durchmesser der Röhren in mm
000	0,2 – 0,28 (0,34)	bis 6 : 6,5
00	0,22—0,28 (0,33)	„ 6 : 7
0	0,24—0,38 (0,17)	„ 6 : 8
1	0,33—0,57 (0,27)	„ 9,5 : 1
2	0,34—0,47 (0,23)	„ 8 : 1,1
3	0,35—0,77 (0,32)	„ 9,5 : 1,2
4	0,62—1,15 (0,21)	„ 1,1 : 1,45
5	0,67—1,85	„ 1,1 : 1,8

Die Zahlen der zweiten Kolonne zeigen die in den einzelnen Bündeln beobachtete Dicke der Rinde, die in Klammern hinzugefügten Zahlen betreffen einzelne ausnahmsweise dicke oder dünne Stücke, die also genau genommen nicht in die betr. Bündel hineingehören. Die zweite Kolonne giebt den Durchmesser der dicksten Röhren in jedem Bündel an, da die Röhren natürlich nicht genau kreisförmig sind, habe ich beide Durchmesser angegeben. Ich will ausdrücklich erwähnen, dass die grössere Dicke der Rinde so gut wie ausschliesslich auf Kosten der sekundären Rinde zu setzen ist, da auch die dickeren minderwertigen Sorten sorgfältig bis auf den Ring (hier nun den sekundären) geschält sind und dieser kaum dicker ist, wie der primäre. Der Wert der Rinde nimmt mit der Dicke derselben in den Röhren ab, so dass also die dünnsten die wertvollsten sind. Die einzelnen Bündel sind durchschnittlich 30 cm lang und, aus dem, was ich eingangs über die Art der Gewinnung kurz rekapituliert habe, kann man sich vorstellen, dass die einzelnen Bündel übereinsitzend die Rinde weniger Sprossen gebildet haben, so dass die Röhren eines Bündels immer ungefähr gleichaltrig sein werden; die dünnsten (000), die jüngsten und die dicksten (5), die ältesten sein werden. Es wird nun weiter in den Beschreibungen des Ceylon-Zimmt immer angegeben, dass die einzelnen Stücke auf der Aussenseite mit groben, hellen, längsverlaufenden Linien versehen seien, den primären Faserbündeln. Wie aber aus dem obenstehend Auseinandergesetzten hervorgeht, wird das nicht für alle Stücke zutreffen, sondern denjenigen Stücken, bei denen der primäre Ring abgeworfen worden ist, müssen die zarten Längslinien fehlen und dieses Merkmal wird, zusammen mit der Dicke der Rinde ermöglichen, ihre Güte zu beurteilen. An den jüngeren Röhren (No. 000, 00, 0 und 1) ist der primäre Ring noch fast überall erhalten, man sieht die zarten Linien der Bastfaserbündel längs verlaufen, dazwischen treten aber, wenn auch ganz vereinzelt, schon unregelmässige Flecke auf, die einen Durchmesser von etwa 5 mm haben, die etwas vertieft erscheinen, und an denen die Streifen fehlen. Macht man an dieser Stelle einen Querschnitt durch die Rinde, so sieht man, dass soweit die Vertiefung reicht, der primäre Ring fehlt und schon durch den sekundären ersetzt ist, der etwa um die Dicke des primären Ringes tiefer liegt wie dieser. (Fig. 10). Da nun, wie eingangs angeführt die äusseren Teile der Rinde bis auf den Ring abgekratzt werden, so ist es klar, dass das abkratzende Messer über die ganz seichte Vertiefung, in der das Stück des sekundären Ringes liegt, hinweg gleiten wird und dass das diese Vertiefung erfüllende dünnwandige Gewebe erhalten bleiben muss. Die Dünnwandigkeit dieses Gewebes im Gegensatz zu dem aus dickwandigen Steinzellen bestehenden Ring macht es erklärlich, dass, wenn es nachher zusammentrocknet, eine Vertiefung entstehen muss. Diese seichten Vertiefungen finden sich schon bei den besten Sorten 000, 00, 0 und 1, freilich selten, bei 2 sehr viel reichlicher, bei 3 finden sich schon Stücke, die den primären Ring durchweg verloren haben, die also auch die zarte Streifung vermissen lassen und bei 4 und 5 kommen Stücke, die sie noch zeigen, nur ausnahmsweise vor.

Figuren-Erklärung.

1. Epidermiszellen von der Spitze einer 15 cm hohen Pflanze.
2. Epidermiszellen älterer Achsen; die in die Länge gestreckten Zellen sind durch dünne Wände gefächert.
3. Querschnitt durch die Rinde einer jungen Achse. a Epidermis mit zarten Wänden (wie Fig. 2). b Oelzelle. c Steinzelle. d schwach verholzte Fasern. e Bündel primärer Bastfasern. f das zwischen den Bündeln der primären Fasern sklerosierte Parenchym.
4. Längsschnitt durch eine Rinde wie Fig. 3. b und d wie in Fig. 3.
5. Teil des gemischten sklerotischen Ringes aus der Spitze einer 15 cm hohen Pflanze. a Bündel primärer Fasern. b zwischen ihnen sklerosiertes Parenchym.
6. Teil des gemischten sklerotischen Ringes aus der Mitte derselben Pflanze wie in Fig. 5. a und b wie in Fig. 5.

7. Beginnende Korkbildung in einer Lenticelle. Die Korkbildung reicht von × bis ×. a Epidermis. b Korkzellen mit verdickter Innenwand. c Korkzellen mit verdickter Aussenwand. d Oelzelle.
8. Querschnitt durch ältere Rinde bei schwacher Vergrösserung, um die beginnende Abhebung des gemischten sklerotischen Ringes zu zeigen.

   Die Gruppen primärer Bastfasern sind schwarz, die sklerosierten Teile des gemischten Ringes senkrecht gestrichelt, der sekundäre Ring ist punktiert. An den stark konturierten Stellen der Oberfläche ist die Kutikula noch deutlich erkennbar. Bei × × befindet sich die Stelle, wo der Kork den primären Ring durchbrochen hat.
9. Stück des sekundären sklerotischen Ringes, der aus Phelloderm entstanden ist. a zu Oelzellen umgewandelte Phellodermzellen.
10. Steinzellen a des gemischten sklerotischen Ringes, durch Kork b abgetrennt, von der Stelle × × der Figur 8.
11. Querschnitt durch ein Stück der Handelsware No. 1. Ein Stück des primären gemischten Ringes ist durch Kork abgetrennt und durch Steinzellen ersetzt; das über diesem Stück befindliche Gewebe a hat den Charakter des Phelloderms. Bezüglich der Erklärung vergl. auch Fig. 8.

2.

Andere Formen, den gemischten sklerotischen Ring zu ersetzen.

Nach den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen an Cinnamomum zeylanicum lag es nahe, zu untersuchen, ob auch andere Arten der Gattung dieses ganz charakteristische Verhalten des gemischten sklerotischen Ringes zeigen, ob derselbe also durch innere Periderme gesprengt wird und ob dann ganz regelmässig ein neuer, nur aus Steinzellen bestehender Ersatzring gebildet wird.

Das ist nicht der Fall, bei keiner der untersuchten Arten habe ich ein gleiches Verhalten beobachtet. Am allerhäufigsten (auch bei Cinnamomum Cassia) wird der Ring bei fortschreitendem Dickenwachstum durch Parenchym gesprengt und in einzelne Gruppen aufgelöst, die dann später durch Borkebildung abgeworfen werden. Es entstehen dann (und auch schon vorher) in der sekundären Rinde Gruppen von Steinzellen, aber offenbar ohne jede Beziehung zu dem sklerotischen Ring.

Eine gewisse Gesetzmässigkeit habe ich nur in zwei Fällen beobachtet:

1. Cinnamomum Burmanni. Der Ring wird auch hier bei fortschreitendem Dickenwachstum in einzelne Gruppen aufgelöst dadurch, dass sich Parenchym dazwischen schiebt. Diese Lücken werden zuerst geschlossen durch „Ersatzstücke“ von sich verdickenden und verholzenden

Parenchymzellen, die entweder unmittelbar unter der Lücke des Ringes entstehen oder in etwas grösserer Tiefe, dann aber durch radial angeordnete Steinzellen in Verbindung mit dem Ringe bleiben. Es entsteht also zunächst ein ununterbrochener sklerotischer Ring, der aus abwechselnden Stücken des primären gemischten Ringes und tiefer liegenden „Ersatzstücken“ besteht. Bei weiter vorschreitendem Dickenwachstum wird dieser Ring dann wieder durch Parenchym gesprengt.

2. Noch auffallender ist der zweite Fall. Die Rinde, von der ich ein kleines Muster der Güte des Herrn E. M. Holmes in London verdanke, stammt aus China, der Produktionsort ist als Ching Nua bezeichnet, sie kommt in Hongkong zum Verkauf (vergl. hinten). Das mir vorliegende Stück ist 3 mm dick, innen hellrotbraun, aussen graubraun, nicht geschält. Der Geschmack ist stark und feurig, gleicht dem des gewöhnlichen chinesischen Zimt, ist aber etwas stärker und feiner. Die sekundären Fasern messen höchstens im Querschnitt 77:64 μ, sie sind recht spärlich vorhanden, wo mehrere zusammen stehen, bilden sie tangentiale Reihen. Die Sekretzellen in den äusseren, älteren Teilen sind recht gross, sie werden 150 μ lang und 95 μ breit (im Querschnitt), in den jüngeren Teilen sind sie erheblich kleiner, nämlich 77:64 μ. Die Oxalatkrystalle sind feine Nadeln, die eine Länge von 17,5 μ erreichen. Auch hier wird der sklerotische Ring durch das Dickenwachstum in einzelne Gruppen zersprengt. Es entsteht dann aber einige Zelllagen tiefer ein sekundärer sklerotischer Ring, der völlig zusammenhängend ist. Ich habe bei einer früheren Gelegenheit (Arch. d. Ph. 1899, S. 437) auf das häufige Vorkommen solcher sekundären Ringe bei den Lauraceen aufmerksam gemacht und oben in Uebereinstimmung mit dieser ersten Mitteilung die Ansicht ausgesprochen, dass, wie ich es ja bei Cinnamomum zeylanicum beobachtete, der erste Ring durch Borkebildung abgeworfen wird. Es ist nun ganz lehrreich, hier eine neue Modifikation kennen zu lernen, bei der der primäre Ring nicht durch Borkebildung abgeworfen wird, der aber die Fähigkeit, den tiefer gelegenen zarten Partieen der Rinde als Schutz zu dienen, durch einfache Auflösung in einzelne Gruppen verliert und zu dessen Ersatz ein neuer Ring ohne jeden Zusammenhang mit dem Kork entsteht. Von den in meiner soeben zitierten Arbeit erwähnten Arten werden mindestens Hasia squarrosa und Tetranthera mappacea hierher zu rechnen sein.

3.

Ich lasse nun einige Mitteilungen folgen, die sich an die bekannte Untersuchung Pfisters: Zur Kenntnis der Zimmtrinden (Forschungsber. über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie 1893, S. 6 ff.) anschliessen:

a) Die Porenzellen. Pfister hat (S. 7) gezeigt, dass bei einigen Arten sich zahlreiche, reihenweise übereinander stehende Parenchymzellen schwach verdicken, aber durch grosse, einfache Poren ausgezeichnet sind. Im Querschnitt durch die Rinde erscheinen diese Zellen rund, ringsum gleichmässig verdickt. Pfister verwendet sie zur Unterscheidung einiger Arten. Ich kann seine Angaben nach dieser Richtung durchaus bestätigen und will aber noch hinzufügen, dass ich bei einigen selteneren Rinden Porenzellen gefunden, bei denen auf der oberen und unteren Wand nicht ein grosser Porus, sondern eine grössere Anzahl kleinerer (ca. 6) vorhanden waren. Es sind dies Rinden von Cinnamonum iners Reinw. bei dem Pfister Porenzellen nicht ausdrücklich erwähnt, aber wohl ausdrücken will, dass sie fehlen, da er das Parenchym der Innenrinde „zartwandig“ nennt, ferner Cinnamomum Wightii (vergl. hinten) und die soeben genannte Rinde von Ching-nua.

b) Die Krystalle. Sie sind für die Charakterisierung des Zimmtes und besonders des Zimmtpulvers von grosser Wichtigkeit. Sie sind meines Wissens zuerst von Vogl, Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenzeiche 1872, S. 123 und von de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane etc. S. 150, 545 gesehen worden. Vogl bezeichnet sie als Prismen, de Bary als Rhaphiden.

Sie werden dann weiter erwähnt von Molisch, Grundriss einer Histochemie der pflanzlichen Genussmittel 1891, S. 62. Moeller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel 1886, S. 346. Beide bezeichnen sie ebenfalls als Prismen. Tschirch und Oesterle, Atlas zur Pharmakognosie 1895, S. 130 bezeichnen sie als Nadeln. Alle diese Arbeiten berücksichtigen nur die Rinde von Cinnamonum Cassia und von Cinnamonum zeylanicum. Pfister sagt dann, dass es ebenfalls Nadeln seien, oder breite Tafeln, da er auch andere Arten berücksichtigt. Er benutzt diese beiden Formen zur Unterscheidung einzelner Arten. Mir hat nun die Untersuchung einer grösseren Menge verschiedener Sorten gezeigt, dass man die Krystalle noch viel weiter zur Unterscheidung benutzen kann. Wie man aus dem Folgenden sehen wird, ist zunächst der Unterschied in der Grösse ein so sehr erheblicher, dass man in vielen Fällen das nicht vernachlässigen darf, sie messen von 2,1—43,0 μ. Worauf auch schon Pfister aufmerksam macht, ist die Grösse der Krystalle in derselben Rinde freilich nicht konstant, schwankt aber doch meist nur innerhalb nicht sehr weiter Grenzen. Man findet im folgenden immer die Maximalgrösse angegeben. Ferner stellt sich heraus, dass, wo, wie es ja meist der Fall ist, Krystalle in den Markstrahlen und im Bastparenchym vorkommen, die ersteren meist etwas grösser werden als die letzteren. Nicht selten finden sich

Krystalle und zwar ausschliesslich in Nadelform auch in den Sekretzellen. Ich habe an meinen Präparaten, die ich meist energisch mit Aufhellungsmitteln behandeln musste, nicht sehen können, ob das in den Oel oder Schleim enthaltenden Zellen der Fall ist. Wahrscheinlich ist wohl das Letztere, wenn man bedenkt, dass Oxalat und gerade in Nadelform so häufig mit Schleim zusammen vorkommt. Ich verweise auch auf meine Beobachtungen an Orchideenknollen (Archiv d. Pharm. 1890, S. 563). Uebrigens wissen wir ja auch durch Tschirch und Oesterle, dass entwickelungsgeschichtlich zwischen den Oel- und den Schleimzellen der Zimmtrinde eine grosse Uebereinstimmung herrscht.

Die Formen der Krystalle sind nun weiter viel mannigfaltiger, als Pfister angiebt, der nur Nadeln und breite Tafeln anführt.

Ich konnte folgende Formen unterscheiden: 1. Nadeln, an beiden Enden zugespitzt, sie sind in einigen Fällen so reichlich, dass man von Raphidenbündeln sprechen kann, 2. langgestreckte Rhomben, 3. an beiden Enden abgestutzte Säulen, die so zart sein können, dass sie von den Nadeln schwierig zu unterscheiden sind, andererseits dick und gross werden, sie liefern die grössten der vorkommenden Krystalle, 4. Säulen mit eigentümlich unscharfen Konturen, sie sehen aus, als ob sie teilweise gelöst seien, 5. Tafeln, häufig in Zwillingsform, 6. Würfel. — Ueber die krystallographische Bestimmung hat Pfister schon Mitteilungen gemacht.

4.

Ich lasse dann die **Beschreibungen einer Anzahl noch nicht untersuchter oder doch wenig bekannter Zimmtrinden** folgen, die ich zum allergrössten Teil einer wertvollen Sendung entnehme, die mir Herr E. M. Holmes in London vor einigen Jahren zugehen liess und die teilweise der Sammlung von D. Hanbury entstammen.

I. **Saigon-Zimmt.** Das Muster stammt von New-York, von wo es Herr Holmes 1893 von Prof. H. H. Rusby erhalten hat. Der Saigon-Zimmt hat Aufnahme gefunden in die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Nach Angabe derselben stammt er von einer unbekannten Species, nach anderer Angabe von einer Varietät des Cinnamomum Cassia Bl. Nach Henry (Pharm. Zeitung 1898, No. 17) wird der Saigon-Zimmt aus Hongkong exportiert, er wächst in den wildesten Gegenden von Annam und der Baum, der ihn liefert, ist unbekannt. Die Rinde bildet Röhren von etwa 2 mm Dicke, die im äusseren durchaus denen der zuletzt genannten Art gleichen. Der Kork und die Mittelrinde ist, wie das ja auch bei dieser Art die Regel bildet, nachlässig entfernt. Ebenso ist der

Geruch und Geschmack derselbe, doch ist letzterer ausserordentlich feurig gewürzhaft, viel stärker wie beim gewöhnlichen chinesischen Zimmt. Die mikroskopische Untersuchung hat ihr Hauptaugenmerk darauf zu richten, ob die Rinde mit der von C. Cassia identisch ist. Nach meinen Untersuchungen kann das sicher nicht der Fall sein, ich führe die unterscheidenden Merkmale auf:

1. Die sekundären Fasern sind ausserordentlich spärlich, ich habe nämlich in einer Anzahl Präparate, die ich daraufhin durchmusterte, nur eine einzige Faser gefunden, die im Durchmesser 21,5 : 25,8 μ, also im Durchschnitt 23,6 μ mass. Pfister giebt für C. Cassia 24—40 μ an, ausnahmsweise 44 μ, nach Tschirch und Oesterle 15—45 μ. Die Dimensionen würden also nach den letzteren Autoren wohl stimmen können. Sehr bemerkenswert ist aber die grosse Seltenheit der Fasern; wenn auch C. Cassia zu denjenigen Arten gehört, die dieselben nicht gerade reichlich entwickeln, so kann man doch niemals sagen, dass sie so gut wie ganz fehlen.

2. Die Krystalle sind durchweg nadelförmig und sehr reichlich vorhanden, zuweilen dichte Büschel bildend, sie erreichen im Parenchym der primären Rinde 8,6 μ, in dem der sekundären Rinde 21,5 μ, in den Markstrahlen 17,2 μ. Bei Cinnamomum Cassia sind sie viel spärlicher, ich habe sie z. B. in der primären Rinde nicht gefunden, in den Markstrahlen messen sie höchstens 7,6 μ.

3. Die Sekretzellen der sekundären Rinde sind recht reichlich, der grösste Durchmesser ist 64,5 : 73,1 μ, also der mittlere Durchmesser 68,8 μ, die meisten sind kleiner. Für Cinnamomum Cassia giebt Pfister 60—100 μ an.

4. Der „gemischte sklerotische Ring“ in der primären Rinde lässt nichts Auffallendes erkennen, die Bündel primärer Fasern sind fast ganz in die Steinzellen eingebettet, sodass fast nur die Oberseite am Parenchym der primären Rinde grenzt.

II. Cassia vera, Cassia lignea, Cassia Chinois, Chinese Cassia. Unter diesen verschiedenen Namen, die mehr oder weniger alle die Rinde von Cinnamomum Cassia bezeichnen können, befinden sich in der Holmes'schen Kollektion eine ganze Anzahl von Mustern. Zunächst einige Bemerkungen über die verschiedenen Bezeichnungen:

1. Unter dem Namen „Cassia Chinois“ und „Chinese Cassia“ wird man Cinnamomum Cassia vermuten müssen.

2. Die Bezeichnungen „Cassia lignea“ und „Cassia vera“ sind ziemlich wenig sagend. Nach Flückiger (Pharmakognosie 3. Aufl., S. 609) bezeichnet man in England und in Hamburg allen Zimmt ausser dem Ceylon-Zimmt und dem „bedeckten chinesischen Zimmt“ als Cassia lignea, dieselbe Ware heisst in Amsterdam und Rotterdam

Cassia vera. Beides bezeichnet danach also eigentlich dasselbe und es können unter diesen Bezeichnungen die Rinden der verschiedensten Species vorkommen, in erster Linie aber wieder die gewöhnlich im Handel befindlichen jungen, geschälten Rinden von Cinnamomum Cassia. Damit in Uebereinstimmung steht es, wenn Flückiger und Hanbury in der Pharmakographia als Cassia lignea die Rinden verschiedener Arten aufführen. Martiny (Encyklopaedie d. med.-pharm. Naturalien- und Rohwarenkunde, 1843, Bd. I, S. 292) versteht offenbar unter Cortex Cassiae ligneae, die er vom Cortex Cassiae Cinnamomeae, dem jetzt offizinellen chinesischen Zimmt trennt, lauter minderwertige Sorten.

Mit dieser älteren Auffassung stimmen nun zunächst die mir vorliegenden Muster von Cassia lignea, die ich von Herrn Holmes erhalten habe, überein, sie stammen sämtlich nicht von Cinnamomum Cassia, und sind unter einander verschieden:

a) Alte, geschmacklose adstringierende Cassia lignea. Aus der Sammlung von Hanbury. Dicke Röhren von hellrotbrauner Farbe, aussen mit kurzen hellen Längsstreifen, innen dunkelbraun. Die Stücke werden 3,5 mm dick, die von einer Seite in einander gerollten Röhren erreichen 3,1 cm Durchmesser. Die Rinde ist geschält und zwar sehr stark, sodass von einem sklerotischen Ring, primären oder sekundären, nichts zu sehen ist. Dagegen ist der grösste Teil der Zellen des Bastparenchyms zu schwach verdickten, porösen Steinzellen umgewandelt, ohne dass sie dem übrigen Parenchym gegenüber vergrössert erscheinen. Die Zellen der Markstrahlen, die 1—2 Reihen breit sind, sind hier und da auch sklerotisch geworden. Fasern sind im Bast ziemlich reichlich vorhanden und zu tangentialen Reihen angeordnet, sie sind meist ziemlich stark in radialer Richtung zusammengepresst und messen z. B. 17 : 34 μ im Querschnitt, der eigentliche Querschnitt berechnet sich daraus auf höchstens 25,8 μ. In derselben Weise gemessen haben die nicht sehr reichlichen Sekretzellen bis 80 μ Durchmesser. Porenzellen fehlen. Die Krystalle, die so gut wie ausschliesslich in den Markstrahlen vorkommen, haben Würfel- und Säulenform, sie werden bis 34,4 μ gross. Geschmack fast garnicht gewürzhaft, wenig adstringierend, ebenso der Geruch sehr schwach.

b) „Wild Cassia lignea“ von 1851. Aus der Sammlung von Hanbury. Auf der Aussen- und auf der Innenseite rotbraune Röhren mit dunkleren Längsstreifen auf der ersteren. Die Röhren sind ca. 1 cm stark, die Rinde bis 2 mm dick. Geschmack ziemlich schwach nach Cinnamomum Cassia, auffallend schleimig. Die Rinde ist geschält und besteht fast ausschliesslich aus der sekundären Rinde. In den geringen Resten zuweilen vorhandener primärer Rinde vereinzelt Steinzellen und in diesen hier und da Tafelkrystalle. Fasern fehlen, über etwa vorhandene primäre Fasern lässt sich nichts sagen, da vom sklerotischen Ring nichts zu sehen ist. Die reichlich vorhandenen Sekretzellen haben bis 106 μ im Durchmesser. Die Krystalle in den Markstrahlen haben Tafelform, sie messen bis 21,5 μ, sie finden sich auch ziemlich reichlich im Parenchym und gar hier zuweilen auch Nadeln und, wie schon erwähnt, in den Steinzellen. Porenzellen sind spärlich vorhanden.

c) Cassia lignea von Hanbury, der vorigen im Aussehen sehr ähnlich, aber von ziemlich scharfem, nicht schleimigen Geschmack, geschält. Unterscheidet sich ferner von ihr durch die nach aussen nicht verbreiteten Markstrahlen, was bei b) deutlich hervortritt und die reichlich vorhandenen, tangentiale Reihen bildenden Bastfasern, die bis 28 μ im Durchmesser haben. Sekretbehälter wenig kleiner, wie bei der vorigen.

d) Cassia lignea aus Hanburys Sammlung, der sie 1850 von einem Basler Drogisten erhielt. Vom Aussehen der beiden vorigen, aber nachlässig geschält, daher vielfach primäre Rinde und gemischter Ring vorhanden. Der letztere durch zwischengelagertes Parenchym zersprengt. Tafelförmige Oxalatkrystalle, aber sehr klein, höchstens 2 μ gross. Sekundäre Fasern sehr spärlich, bis 23 μ im Durchmesser messend. Sekretzellen bis 60 μ gross. Markstrahlen nach aussen nicht verbreitert. Geschmack wie bei b).

e) Cassia lignea aus Hanburys Sammlung, dem Saigon-Zimmt ähnlich, aber jedenfalls damit nicht identisch. Geschmack sehr schwach, kaum zimmtartig, etwas adstringierend. Farbe dunkel rotbraun. Dünnere Stücke mit primärer Rinde und Kork, dickere geschält, bis 6 mm dick. Die dünneren Stücke lassen stellenweise noch die Epidermis mit ausserordentlich dicker Kutikula erkennen. Die Korkzellen an der Innenseite stark verdickt. Im Parenchym der primären Rinde tangential gedehnte Gruppen von Steinzellen, aber kein geschlossener sklerotischer Ring und vor allen Dingen keine primären Bastfasern aufzufinden. Das ist natürlich ausserordentlich auffallend, da nicht daran zu denken ist, dass der Ring abgeworfen ist, wie das Vorhandensein der Epidermis zeigt. Auch die sekundären Fasern sind sehr spärlich vorhanden und stehen vereinzelt, sie haben bis 25,8 μ Durchmesser. Sekretzellen ziemlich reichlich, bis 60 μ weit. Krystalle im wesentlichen in den Markstrahlen, Tafeln, bis 13 μ gross. Markstrahlen nach aussen sich verbreiternd. Ausser der schon erwähnten Sklerose der primären Rinde finden sich Gruppen von Steinzellen auch weiter nach innen bis ziemlich tief in den Bast hinein. Porenzellen fehlen den dünnen, jungen Stücken, bei den dicken, geschälten, sind sie reichlich vorhanden. Ich denke, dass dieses auf den ersten Blick so auffallende

Merkmal sich ziemlich leicht erklärt, da man eben annehmen muss, dass die Verdickung des Parenchyms, durch die die Poren zustande kommen, erst ziemlich spät eintritt, wenigstens bei dieser Rinde. Bei anderen, z. B. der Rinde von C. Tamala Nees et Eberm. u. C. pauciflorum Nees finden sich nach Pfister die Porenzellen schon in jungen Rinden, bei anderen z. B. C. Burmanni Bl., finden sie sich überhaupt nicht, also auch nicht bei dickeren Rinden. Die einzelnen Species verhalten sich nach dieser Richtung offenbar verschieden und daraus dürfte hervorgehen, dass man bei Anwendung dieses Merkmals recht vorsichtig sein muss. Jedenfalls liegt kein Grund vor, auf Grund dieses Merkmals die dicken und die dünnen Stücken meines Musters zu trennen.

f) Cassia vera von Calcutta. Geschmack sehr schwach zimmtartig, etwas adstringierend. Farbe dunkelrotbraun. Röhren und Halbröhren, unvollständig geschält, die Stücke bis 3,5 mm dick. Primäre Rinde meist erhalten. Der gemischte sklerotische Ring zuweilen in Resten vorhanden. Sklerose schwach, wenige Zellen des Parenchyms der primären Rinde und des Bastes sind zu dünnwandigen Steinzellen umgewandelt. Markstrahlen zwei Zellen breit, nach aussen sich wenig verbreiternd. Porenzellen fehlen. Fasern sind reichlich vorhanden, meist stark breit gedrückt, in kurzen, tangentialen Reihen, Durchmesser bis 25,8 μ. Sekretzellen rundlich, bis 60,2 μ. Krystalle sehr reichlich, im Parenchym meist Tafeln, in den Markstrahlen Tafeln und häufig walzenförmige Krystalle, die wie abgeschliffen aussehen und in der Mitte etwas dicker wie an den Enden sind. Sie messen bis 43 μ.

g) Vier Nummern, die offenbar trotz geringer Unterschiede von derselben Abstammung sind: 3 sind bezeichnet als Cassia chinois und zwar sagt die Preisangabe, dass sie zum 8-, 25- und 30fachen des Gewichts in Silber verkauft werden. Die vierte ist bezeichnet als Chinese Cassia, und eine Notiz besagt, dass die Sorte zum Preise von 10 Dollars und aufwärts davon verkauft werde. Offenbar haben wir hier Muster der kaum nach Europa gelangenden, von den Chinesen ausserordentlich geschätzten Sorten vor uns. In der Pharmakographie von Flückiger u. Hanbury (französische Uebersezung von Lanessan, Band II, S. 241) wird eine solche Sorte erwähnt, die die Autoren dem Dr. H. F. Hance, englischem Vice-Konsul in Wampoa verdankten und die mit 18 Dollars das Catty (65 Franks für 484 g) bezahlt wurde. Solche Rinde wird als verhältnismässig dick bezeichnet. Von Interesse ist die Frage, ob solche Rinden von Cinnamomum Cassia stammen. Ueber die Herkunft wird nur bei dem einen meiner Muster etwas gesagt, nämlich, dass die Rinde aus Annam oder Südwest-China stamme. Trotz geringer Unterschiede, die die Muster erkennen lassen halte ich sie sämtlich für identisch, sodass wir berechtigt sind, diese Angabe über die Herkunft für alle vier zu verallgemeinern.

Sie sind sämtlich nicht geschält, wie das ja gerade für die in China besonders geschätzten Rinden bekannt ist, zu denen auch die seit einer Reihe von Jahren zuweilen nach Europa kommenden alten Rinden von C. Cassia gehören.

Der Geschmack ist bei allen feurig-gewürzhaft, durchaus wie Cinnamomum Cassia, aber nicht schleimig oder adstringierend. Meine Muster messen in der Dicke durchweg 4 mm, es scheinen grössere Röhren oder Halbröhren zu sein, genaueres lässt sich nach den kleinen, mir vorliegenden Stücken nicht sagen. Aussen sind sie von einem dünnen weisslich-grauem Kork bedeckt, innen gelblich-braun, ebenso im Querschnitt, nur das als Chinese Cassia bezeichnete Muster ist etwas dunkler. Es verhält sich auch sonst etwas abweichend, mit Chloralhydrat aufgehellte Schnitte sind braun, während die der drei anderen Muster einen schwärzlichen Farbenton erkennen lassen.

Die Rinden sind von verschiedenem Alter, bei der als Chinese Cassia bezeichneten ist der primäre, gemischte sklerotische Ring an einzelnen Stellen gesprengt, unter den Lücken erscheinen Ersatzstücke, ausserdem spärlich Steinzellgruppen in der primären Rinde. Bei zweien der als Cassia Chinois bezeichneten Muster ist vom primären Ring nichts zu sehen, sondern nur Steinzellgruppen, diese aber ziemlich reichlich, während das dritte Muster noch Reste des primären Ringes erkennen lässt.

Die Bastfasern der sekundären Rinde messen bei den vier Mustern im Maximum 34,4—38,7 μ, die Sekretzellen, die ausserordentlich reichlich vorhanden sind, 77,4—94,6 μ, die Krystalle, die durchweg die Form von Nadeln oder schlanken Säulen haben, messen bis 25,8 μ, sie sind zuweilen, besonders in den Markstrahlen so reichlich, dass sie Bündel bilden. Porenzellen fehlen durchweg, nur in einem Muster traten ziemlich reichlich etwas dickwandige, getüpfelte Zellen im Bastparenchym auf.

Die mitgeteilten Maſse, die aus einer grösseren Anzahl von Messungen ermittelt sind, befinden sich so genau mit den von Pfister und mir für Cinnamomum Cassia ermittelten Zahlen im Einklang und das übrige Bild ist ein so übereinstimmendes, dass ich als Stammpflanze Cinnamomum Cassia bezeichnen muss, wobei es offen bleibt, ob vielleicht besondere, sehr sorgfältig kultivierte Formen diesen kostbaren Zimmt liefern.

h) Ich lasse dann zwei weitere Muster aus China folgen, die in Hongkong auf den Markt kommen, das eine aus Mung-lo kostet 2 Dollar per Pfund, das andere aus Ching-ma kostet 4 Dollar. Sie sind 2 und 3 mm dick, von feurigem Geschmack nach chinesischem Zimmt, zu dem ich sie auch rechne, doch lässt die aus Ching-ma stammende Sorte insofern eine Abweichung erkennen, als sie ausser Krystallnadeln, wenn auch selten, schiefe Tafeln, enthält. Sie ist ferner dadurch ausgezeichnet, dass sie, wie ich schon oben erwähnte, unter dem zersprengten, primären Ring einen Ersatzring in deutlicher Weise bildet. Die andere Sorte (von Mung-lo) zeigt den primären Ring ebenfalls zersprengt und ausserdem reichliche Gruppen von Steinzellen.

Ich gebe noch die wichtigsten Maſse: Ching-ma: sekundäre Fasern bis 34,4 μ. Sekretzellen bis 79,5 μ. Krystalle bis 17,2 μ. Mung-lo: sekundäre Fasern bis 32,2 μ. Sekretzellen bis 71 μ. Krystalle bis 8,6 μ.

III. Zwei als von Cinnamomum Tamala Nees et Eberm. stammend bezeichnete Muster und eines als Cortex Malabathri bezeichnet. Diese letztere Droge, die schon Martiny (Encyklopaedie der med.-pharm. Naturalien- und Rohwarenkunde 1843, Band I, S. 479) als ganz veraltet und sehr selten vorkommend bezeichnet, stammt aus Hanburys Sammlung, der sie 1852 aus Giessen erhielt. Sie wird nach Martiny von C. Tamala gesammelt. Meine drei Muster stimmen in der That unter einander überein und ebenso mit Pfisters Beschreibung. Ich füge derselben nur hinzu, dass die reichlich vorhandenen Oxalatkrystalle nicht durchweg Tafeln sind, sondern dass auch derbe würfel- und säulenförmige Formen vorkommen, die eine Länge von 22 μ erreichen.

Ich lasse dann weiter einige Muster folgen, deren Abstammung ebenfalls genau angegeben ist:

IV. Cinnamomum obtusifolium Nees. Das erste der beiden vorliegenden Muster von ungeschälter Rinde stammt aus dem Jndia-Museum und ist offenbar identisch mit einem Zimmt, den auch Pfister (S. 17 d. Sep.-Abdr.) untersucht hat. Die Rinde ist von ganz schwachem und kaum an Zimmt erinnernden Geschmack. Ich habe der Beschreibung von Pfister nur hinzuzufügen, dass das Oxalat nicht nur in Form von Nadeln, sondern auch von schlanken Säulen und langgezogenen Rhomben vorkommt. Die Krystalle erreichen eine Länge von 24,8 μ. Für die Fasern und Sekretzellen finde ich folgende Maximalgrenzen, denen ich Pfisters Zahlen in Klammern hinzufüge: Sekundäre Fasern 28,0 (30—36) μ, Sekretzellen 63,55 (50—60 μ). Das zweite Muster aus der Sammlung der Pharmaceutical Society ist bis auf den primären sklerotischen Ring geschält. Die Steinzellen desselben sind tangential gestreckt, stark und meist allseitig, selten nur an der Innenseite verdickt. Ausserdem vereinzelte Steinzellen in der sekundären Rinde. Porenzellen habe ich bei diesem und dem ersten Muster nicht auffinden können. Die sekundären Fasern bilden kurze Tangentialreihen, sie sind in radialer Richtung meist stark zusammengedrückt und messen bis 29,5 μ im Durchmesser, die Sekretzellen bis 43,4 μ. Die Krystalle haben dieselbe Form wie beim vorigen Muster ich habe 30,1 μ gefunden. Mit Ausnahme der Sekretzellen würde dieses Muster mit dem vorigen übereinstimmen und da die Kluft zwischen meinen Messungen beider Muster durch Pfisters Zahlen zum guten Teil überbrückt wird, so würde wohl kein Bedenken obwalten, beide zusammenzulegen, wenn nicht der Geruch und Geschmack dieses zweiten Musters ein ganz abweichender wäre, derselbe erinnert ganz auffallend an Coriander. Man wird daher dieses zweite Muster wohl einer anderen Art als C. obtusifolium zuzuschreiben haben. Flückiger (Pharmakognosie) erwähnt einen Zimmt, dessen Oel nach Baumwanzen riecht.

V. Zwei als von Cinnamomum iners Reinw. stammend bezeichnete Muster. Das eine, No. 23, macht den Eindruck einer Handelsware, es ist eine schlecht geschälte Röhre etwa vom Aussehen des gewöhnlichen chinesischen Zimmt, das zweite, No. 10, scheint von einem dickeren Baum abgeschnitten zu sein, es stammt von Travancore in Vorderindien. Rinde, offenbar derselben Provenienz, da als Sammler, wie bei meinem aus Hanburys Sammlung stammenden Muster, Dr. Waring angegeben wird, erwähnen Flückiger und Hanbury (l. c. II, S. 239). Pfister untersuchte einen Zweig, der aus Vorderindien stammte, wo die Art heimisch ist und kultiviert wird. Sie soll nach Thwaites sich von C. zeylanicum spezifisch nicht unterscheiden, sondern nur eine Varietät davon sein, nach Meissner ist sie eine gute Art.

Ich bespreche No. 23, die jüngere Rinde zuerst. Die Korkreste zeigen nichts auffallendes. Der gemischte sklerotische Ring ist in einzelne Gruppen zersprengt, die an der Bildung desselben beteiligten Steinzellen sind im wesentlichen isodiometrisch und zeigen nicht selten die Tendenz, sich radial zu strecken, wie Pfister das für diese Rinde als charakteristisch hervorhebt. Jedenfalls fällt eine tangentiale Streckung, die ja sonst in der Gattung so charakteristisch ist, kaum auf. Porenzellen sind vorhanden, aber spärlich. Es folgen dann einige Maximalzahlen, denen ich die Pfisterschen in Klammern hinzufüge. Die spärlich vorhandenen, zerstreut stehenden, sekundären Fasern messen bis 32,25 (22—28) μ, die Sekretzellen bis 51,6 (60—80) μ, die spärlich vorhandenen nadelförmigen, oder schlank rhombischen Oxalatkrystalle 8,6 μ. Der Geschmack ist stark aromatisch, erinnert aber mehr an chinesischen als an Ceylon-Zimmt.

Das zweite Muster, No. 10, ist 5 mm dick, von auffallend körnigem Bruch, Geruch und Geschmack ganz abweichend, gar nicht an Zimmt erinnernd, etwas süsslich und schwer zu charakterisieren. Mich erinnert Geruch und Geschmack etwas an den der Sennesblätter. Vom primären sklerotischen Ring ist nichts zu sehen, derselbe ist offenbar durch Borkebildung entfernt. Zahlreiche einzelne Zellen des Parenchyms sind zu dünnwandigen Steinzellen umgewandelt, die nicht selten an der Innenseite stärker verdickt sind. Ausserdem findet man ansehnliche sklerotische Gruppen von radialer Dehnung, deren einzelne Zellen aber tangentiale Streckung zeigen.

Porenzellen spärlich, zuweilen in der grossen Porenplatte mit wenigen kleineren Poren. Sekundäre Fasern zeigen die Tendenz, sich radial anzuordnen, sie messen bis 26,9 μ, die Sekretzellen bis 51,6 μ. Die Oxalatkrystalle sind meist Nadeln, seltener schlanke Rhomben, sie erreichen in den Markstrahlen 12,9 μ, im Parenchym 38,7 μ.

Es ist wohl kein Zweifel, dass beide Rinden nicht identisch sind. Da Pfisters Rinde offenbar von sicher bestimmtem Material stammte, und mein erstes Muster mit ihr ziemlich gut übereinstimmt, muss die zweite, und damit auch die von Flückiger und Hanbury erwähnte, anderer Abstammung sein.

VI. Dicke, ungeschälte Rinde von Cinnamomum Wightii aus Ootacamund in Vorderindien. Dicke 1,2 cm. Aussen mit hellgraubraunem, warzigem Kork bedeckt. Geschmack scharf, daneben an den der Muskatnuss erinnernd, — die Zellen des Korkes meist einseitig verdickt. Vom primären sklerotischen Ring nichts mehr zu sehen. Reichlich Gruppen von Steinzellen, die im äusseren Teil tangential, im inneren radial gestreckt sind. Die reichlich vorhandenen sekundären Fasern sind undeutlich tangential in Gruppen geordnet, sie messen bis 34,4 μ, die [Sekretzellen bis 56 μ, die meist nadelförmigen Krystalle messen bis 8,6 μ, selten sind kleine Tafeln. Porenzellen undeutlich.

VII. Ein kleines Muster einer dünnen Rinde, aus Hanburys Sammlung. Die Stücke sind dunkel rotbraun, 1,1 mm dick. Der Geschmack ist sehr auffallend, die Rinde schmeckt zunächst ganz vorübergehend schwach nach Zimmt, dann sehr deutlich nach „Raute“, auf der Etikette meines Musters wird er als „seifig“ bezeichnet. Die Rinde ist so stark geschält, dass nur Bast vorhanden ist. Die im allgemeinen spärlichen Fasern sind in tangentialen Reihen angeordnet, sie messen bis 22,6 μ, die Sekretzellen bis 47,3 μ. Die nadelförmigen Oxalatkrystalle sind so klein, dass ich sie nur durch das Polarisationsmikroskop habe auffinden können.

5.

Vor kurzem erhielt ich von Herrn B. Siegfried in Zofingen ein Zimmtmuster, mit dem Ersuchen, meine Ansicht darüber mitzuteilen, dessen Untersuchung Resultate ergaben, die zeigen, dass hier ein Zimmt vorliegt, der mit keinem der vorstehend beschriebenen übereinstimmt und der mir auch sonst nirgend aufgestossen ist. Die Rinde ist geschält, von lederbrauner, mehr gelblicher Farbe und bildet Röhren oder mehr flache Stücke. Im äussern ähneln die Stücke auffallend geringen Sorten des Ceylon-Zimmt. Die Dicke beträgt 0,6 mm bis 3,2 mm. Der Geschmack ist stark schleimig und auffallend an Muskatnuss erinnernd. Geruch schwach, einigermaſsen nach Ceylon-Zimmt. Besonders auffallend ist die grosse Zahl der Porenzellen und der sekundären Fasern. Letztere bilden bei manchen Stücken mehrfache, völlig geschlossene Tangentialreihen. Sie messen bis 34,4 μ, die Sekretzellen bis 51,6 μ. Die Krystalle bilden Tafeln und Rhomben, die bis 17 μ gross werden. Einige Stücke fallen auf durch viel kleinere Krystalle, die höchstens 4 μ messen, sie sind aber sonst den anderen völlig gleich.

Bezüglich der auffallend reichlich vorhandenen Bastfasern ist dieser Rinde eine andere ähnlich, die ich Herrn Holmes verdanke. Sie stammt von Singapore und ist als „Clovebark“ bezeichnet, welcher Name sehr passend erscheint, da sie in der That auffallend nach „Gewürznelken“ schmeckt. Nach einer Bemerkung auf der Etikette ist sie einer als „Massoirinde“ bezeichnete Rinde von Schimmel & Co. gleich, ist aber faseriger. Ich will auf diese Gruppe der Lauraceenrinden hier nicht weiter eingehen, und verweise auf die kurze Bemerkung, die ich in meinem Buch über „Neue Arzneidrogen“ S. 101 gemacht habe. Ich hoffe über diese Gruppe, sowie über die Culilawanrinden bald gesondert berichten zu können. Die Holmessche Rinde ist von splitterigem Bruch, sie lässt reichliche Gruppen tangentialer Steinzellen erkennen. Die Fasern messen bis 26,5 μ, die Sekretzellen bis 43 μ. Die Krystalle sind nadelförmig und bis 13 μ lang.

6.

Zum Schluss noch eine Bemerkung über eine interessante Zimmtdroge, die man selten zu Gesicht bekommt. Es sind dünne Zweige der betr. Pflanzen, also die eigentliche Cassia lignea, Xylocassia, Xylocinnamomum. Mir liegen drei Muster vor: zwei von Herrn Holmes, von denen das eine in einem chinesischen Laden gekauft ist, das andere, aus Hanburys Sammlung stammend, ist in Saigon in einer chinesischen Apotheke gekauft. Ein drittes Muster, das ich meinem Kollegen, Herrn Professor Martin, verdanke, ist von demselben in Ceylon gekauft. Die beiden Muster von Holmes sind anscheinend derselben Abstammung, nur besteht dasjenige von Saigon aus ganz jungen Zweigen, die noch keine Spur von Korkbildung erkennen lassen, die bei dem anderen Muster schon sehr deutlich ist. Beide sind von starkem Geschmack nach chinesischem Zimmt. Bei dem jüngsten Muster stehen die Bündel primärer Fasern dicht neben einander, in den schmalen Zwischenräumen sind einige Zellen zu einseitig verdickten Steinzellen umgewandelt. Die sekundäre Rinde ist wenig entwickelt, sekundäre Fasern fehlen bei den Mustern vollständig. Beim zweiten Muster ist der gemischte sklerotische Ring weiter entwickelt. In beiden Mustern spärliche Oxalatnadeln.

Abweichend ist das Muster von Ceylon. Die Stücke sind von scharf kampferartigem Geschmack. Korkbildung hat begonnen. In der primären Rinde erkennt man einen schmalen sklerotischen Ring, der ausschliesslich aus nach innen stärker verdickten, also für die Lauraceen typischen Bastfasern besteht, Bündel primärer Fasern fehlen diesem Ringe völlig. Das ist höchst auffallend, das bisher keine Lauracee bekannt ist, die den primären Ring ohne Fasern und nur aus Steinzellen bildet. Daran, dass ein sekundärer Ring vorliegt, der keine Fasern haben könnte, ist nicht zu denken, da, wie ich schon sagte, die Korkbildung unter der Epidermis erst eben begonnen hat. Ferner fällt im Gegensatz zu den anderen Mustern das im Zentrum des Querschnittes ausserordentlich schwach entwickelte Mark auf. Das könnte den Gedanken nahelegen, dass überhaupt keine Achse, sondern eine Wurzel vorliegt. Indessen ist das nicht der Fall, da die primären Bündel zweifellos kollateral und nicht radial sind. Jedenfalls nimmt also dieses Muster eine ganze gesonderte Stellung, gegenüber allen übrigen ein. Sekundäre Fasern sind spärlich entwickelt, sie messen bis 12 μ.

Ueber das Iso-Alantolacton, ein Bestandteil der Wurzel von Inula Helenium.

Von Dr. Julius Sprinz.

(Eingegangen den 1. III. 1901.)

Dumas[1]) und Gerhard[2]), die ersten, die sich mit der Chemie der Wurzel von *Inula Helenium* beschäftigten, waren der Ansicht, dass die aus der Wurzel dieser Pflanze, sei es durch Extration mit

---

[1]) Arch. d. Pharm. **15** (1835), 158.

[2]) Annal. de Chim. et Phys. (2) **72**, 163.

Alkohol, sei es durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen Krystalle einen einheitlichen, chemisch genau charakterisierten Körper darstellten. Erst Kallen[1]) erkannte die von ihnen „Helenin“ benannte Substanz als ein Gemisch von drei chemisch verschiedenen Körpern, denen er die Namen Alantol, Alantsäure-Anhydrid und Helenin gab. Und zwar besteht dieses Gemisch nach Kallen nur in geringen Mengen aus Alantol, zu etwa 5% aus Helenin, der Hauptmasse nach aus Alantsäure-Anhydrid.

Während durch die Arbeiten von Kallen, sowie später besonders von Bredt und Posth[2]) die chemische Natur von Alantol und Alantsäure-Anhydrid aufgeklärt wurde, gelang es nicht, näheres über das Helenin, dem Kallen die Formal $(C_6H_8O)x$ zuerteilt, zu erfahren.

Es wurde mir von Herrn Professor Felix B. Ahrens daher die Aufgabe gestellt, diese Lücke auszufüllen und für diese Untersuchung etwa 50 g Substanz übergeben, welche die Firma E. Merck in Darmstadt freundlichst zur Verfügung gestellt hatte.

Das übersandte Produkt stellte weisse, beständige Krystallprismen dar, die einen Schmelzpunkt von 115° hatten und denselben sowohl beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, als auch beim Ausfällen der alkoholischen Lösung durch Wasser nicht änderten. Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder ein Halogen war in denselben nicht vorhanden. Die Substanz löste sich sehr leicht in Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, schwerer in 90% Alkohol und Ligroin, nicht dagegen in Wasser. Ebensowenig wurde sie bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure, Essigsäure und Ammoniak angegriffen. Hingegen löste sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief dunkelroter, in Salpetersäure mit brauner Farbe. Natriumkarbonatlösung wirkt in der Kälte nicht ein. Bei kürzerem Erwärmen mit Natronlauge löst die Substanz sich auf, schied sich jedoch beim Erkalten wieder aus; wurde die Erwärmung längere Zeit fortgesetzt, (etwa 5—6 Stunden), so trat Lösung ein, und erst ein Zusatz von Salzsäure schied weisse nadelförmige Krystalle ab, die sich in Alkohol vollkommen lösten, beim Zusatz von Wasser jedoch wieder ausfielen und bei 114° schmolzen; sie lösten sich leicht in kaltem Ammoniak und wurden von kochendem Wasser fast ganz aufgenommen; beim Erkalten dieser Lösung schieden sich weisse Krystallmassen aus, deren Schmelzpunkt bei 115° lang.

Die Elementaranalyse der mir übergebenen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Substanz ergab Zahlen, welche auf die von

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 6, 1506 und 9, 154.

[2]) Annal. d. Chem. 285, 349.

Kallen aufgestellte Formel $(C_6H_8O)x$ nicht passten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

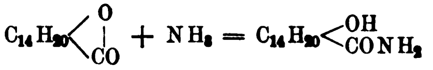
	Berechnet für C_6H_8O:	Gefunden:		
C	75,0 %	77,3	77,5	77,4 %
H	8,3 „	8,7	8,6	8,6 „

Aus meiner Analyse berechnet sich vielmehr die Formel $C_{15}H_{20}O_2$, welche verlangt:

C	77,59 %
H	8,62 „

Hiernach trifft die von Kallen für das aus Inula Helenium gewonnene Nebenprodukt aufgestellte Formel nicht zu; seine Substanz ist jedenfalls nicht chemisch rein gewesen, wofür auch der von ihm angegebene Schmelzpunkt 109—110° spricht. Meine neue Molekularformel weist vielmehr auf eine Isomerie hin zwischen dem Alantolacton und der Kallen'schen Substanz. In der That besteht bei allen scharf ausgeprägten Unterschieden doch eine sehr grosse Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Heleniaprodukte, die mich veranlasst hat, dem Kallen'schen „Helenin" den Namen „Isoalantolacton" zu geben. Es seien zum Vergleich mit den oben dargelegten Eigenschaften des Alantolactons die neu gefundenen des Isoalantolactons kurz zuzammengestellt.

Die Reaktion des Körpers ist neutral. Von Essigsäureanhydrid wird es weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen. Kali- und Natronlauge verwandeln es in das Alkalisalz einer Oxysäure, welche, durch Essig- oder Salzsäure in Freiheit gesetzt, wenn vollkommen trocken, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist, jedoch beim Erhitzen im Schmelzröhrchen in das Anhydrid übergeht. Kocht man die Oxysäure mit Wasser, so geht der grösste Teil in Lösung über; fügt man zu der heissen klaren Lösung einige Tropfen einer sehr verdünnten heissen Salzsäure- oder Salpetersäurelösung, so fällt unlösliches Anhydrid aus. Alkoholische Ammoniaklösung wirkt bereits in der Kälte auf das Anhydrid ein, und man erhält nach der Formel:



$$C_{14}H_{20}\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NH_3 = C_{14}H_{20}\left\langle\begin{matrix}OH\\ CONH_2\end{matrix}\right.$$

das Amid der Säure. Das Amid giebt beim Erhitzen mit Aetzalkalien NH_3 wieder ab und bildet das Anhydrid zurück. Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Amid eine Acetylverbindung nach folgender Formel:

$$2\,C_{15}H_{23}NO_2 + (CH_3CO)_2O = 2\,C_{15}H_{22}(C_2H_3O)NO_2 + H_2O.$$

Ebenso wie das Alantolacton so zeigte sich auch das Isoalantolacton als ungesättigte Verbindung, denn dieselbe nahm Brom auf unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Das entstandene Produkt war jedoch harzig und ungeeignet zur Analyse. Mit Hilfe von Natriumamalgam lässt sich ein Molekül Wasserstoff addieren.

Chlorwasserstoff liess sich ebenfalls an die doppelten Bindungen anlagern; und zwar je nachdem in alkoholischer oder ätherischer Lösung gearbeitet wurde, wurden zwei resp. ein Molekül HCl addiert.

Löst man das aus der ätherischen Lösung erhaltene Isoalantolactonmonochlorhydrat in Alkohol auf und lässt nochmals Chlorwasserstoffsäure einwirken, so erhält man das Isoalantolactondichlorhydrat. Durch Kochen mit Alkohol geht das Dichlorhydrat in das Monochlorhydrat über; wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so erhält man das Isoalantolacton zurück. Auf Hydroisoalantolacton wirkt Chlorwasserstoffsäure in ätherischer Lösung nicht ein, in alkoholischer Lösung hingegen wird HCl aufgenommen. Beim Erhitzen geht dieser Körper wieder in das Hydroisoalantolacton über. Durch Einwirkung von Natriumamalgam, sowohl auf das Monochlorhydrat, als auch auf das Dichlorhydrat erhielt ich stets denselben Körper, das Natriumsalz der Hydroisoalantolactonsäure.

Was die Eigenschaften der Additionsprodukte anbetrifft, so sind sie denen des Isoalantolactons sehr ähnlich. Durch Erhitzen lösten sie sich in Natronlauge auf, und zwar bildeten das Isoalantolactonmonochlorhydrat als auch das Isoalantolactondichlorhydrat das Natriumsalz der Isoalantolactonsäure, das Hydroisoalantolactonmonochlorhydrat das Natriumsalz der Hydroisoalantolactonsäure. Natriumkarbonat wirkt auf das Hydroisoalantolacton nicht ein.

Durch diese Thatsachen wurde festgestellt, dass im Isoalantolacton zwei doppelte Bindungen vorhanden sind. Soweit es mir mit dem übergebenen Material möglich war, versuchte ich sowohl durch Oxydation, als auch durch Destillation über Zinkstaub mir Aufklärung über das Kohlenstoffskelett zu verschaffen. Diese Versuche haben zu sicheren Resultaten noch nicht geführt, doch ist das Entstehen von Naphtalin und demgemäss die Anwesenheit eines entsprechenden Ringes im Isoalantolacton sicher festgestellt.

Isoalantolacton.

Ueber die Darstellung des Körpers wurden von Merck keine näheren Angaben gemacht, es wurde nur mitgeteilt, dass er bei der Reinigung des Alantolactons gewonnen wurde. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellte der Körper weisse nadelförmige Krystalle dar, die konstant bei 115^0 schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2579 g gaben 0,7310 g CO_2 und 0,2022 g H_2O
0,1245 „ „ 0,3536 „ „ „ 0,0966 „ „
0,1413 „ „ 0,4010 „ „ „ 0,1044 „ „

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2$:	Gefunden:		
C = 77,59	77,3	77,5	77,4 %
H = 8,62	8,7	8,6	8,6 „
O = 13,70	14,0	13,9	14,0 „

Mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

0,0670 g gaben in 16,674 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,085°.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2$:	Gefunden:
232	226.

Das aus den Derivaten zurückerhaltene Isoalantolacton zeigte denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammmensetzung.

Isoalantolacton löst sich sehr leicht in Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, schwerer in 90° Alkohol und Ligroin, nicht dagegen in Wasser. Ebensowenig wurde es bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure, Essigsäure und Ammoniak angegriffen. Hingegen löste es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefdunkelroter, in Salpetersäure mit brauner Farbe; Natriumkarbonatlösung wirkt in der Kälte nicht ein. Bei kürzerem Erwärmen mit Natronlauge löste es sich auf, schied sich aber beim Erkalten wieder aus; wurde die Erwärmung jedoch längere Zeit fortgesetzt (etwa 5—6 Stunden), so ging es in das Natriumsalz einer Oxysäure über, welche ich Isoalantolsäure genannt habe.

Additionsprodukte des Isoalantolactons, erhalten durch Aufspalten des Lactonringes.

Isoalantolsäure: $C_{14}H_{20}\Big<\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$ stellte ich auf folgende Weise dar: Isoalantolacton wurde mit Natronlauge so lange erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war, was ungefähr 6—8 Stunden dauerte. Das auf diese Weise gebildete Natriumsalz wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die weissen Krystallnadeln wurden in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder gefällt. Arbeitet man unter Kühlung und ziemlich rasch, so erhält man ein vollkommen reines Produkt, das sich in verdünntem Ammoniak vollkommen löst. Die Säure, die man so erhält, ist wasserfrei.

0,1521 g gaben 0,4044 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

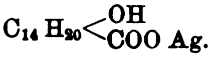
Berechnet für $C_{15}H_{22}O_3$:	Gefunden:
C = 72,00	71,97 %
H = 8,80	9,12 „

Erhitzt man die Säure im Schmelzröhrchen, so zeigt sie den Schmelzpunkt des Lactons, spaltet also offenbar dabei H_2O ab.

Beim Kochen mit Wasser löst sich die Säure fast ganz, aber unter Abgabe von Wasser und Rückverwandlung in das Lacton; dieselbe wird eine fast augenblickliche, wenn zu der wässerigen heissen Lösung einige Tropfen einer verdünnten Mineralsäure hinzugefügt werden.

Salze der Isoalantolsäure.

Zum Zwecke der Darstellung von Salzen löste ich die Säure in verdünntem Ammoniak auf, neutralisierte mit Salpetersäure und fällte dann mit dem betreffenden Metallsalze. Die besten Resultate erhielt ich bei dem Silbersalz, dem Baryumsalz und dem Kalksalz, weniger gute bei dem Kupfer- und Ammoniaksalz.

Isoalantolsaures Silber:  $C_{14}H_{20}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COO\,Ag}$. Die mit HNO_3 neutralisierte ammoniakalische Lösung wurde mit Silbernitrat gefällt. Die Fällung wurde sowohl mit kalten Lösungen, als auch mit erwärmten vorgenommen. Das Produkt war beidemal das gleiche. Silberglänzende Schuppen, die unter Aufschäumen bei 158° schmolzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1692 g ergaben 0,0675 g AgCl.
0,1012 g ergaben 0,1880 g CO_2 und 0,054 g H_2O.

Berechnet auf $C_{15}H_{21}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 30,3	30,1 %
C = 50,40	50,1 „
H = 5,88	5,93 „

Das Silbersalz ist in Alkohol und Aether unlöslich, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Isoalantolsaures Baryum: $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba$. Aus der Lösung des Ammonsalzes wurde mit Baryumchlorid das Baryumsalz gefällt. Aus einer kalten, ziemlich konzentrierten Lösung fiel es als weisses Pulver aus, aus einer heissen verdünnteren krystallisierte es in strahlig geordneten Krystallnadeln mit 5 Mol. Krystallwasser. Der Schmelzpunkt lag zwischen 226 und 228°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1743 g ergab 0,064 g $BaSO_4$.
0,1205 g ergab 0,2492 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
0,1638 g verloren bei 110° 0,021 g H_2O.

Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 21,57	21,6 %
C = 56,6	56,4 „
H = 6,6	6,8 „

Isoalantolsaures Calcium: $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca$. Durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Chlorcalcium erhielt ich das Kalksalz der Isoalantolsäure. Aus der heissen verdünnten Lösung krystallisierte es mit 2½ Mol. Krystallwasser. Aus kalter Lösung fällt es als weisses Pulver aus. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1740 g ergab 0,0334 g CaO.
0,1211 g ergab 0,2759 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.

Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 13,8	13,7 %
C = 62,2	62,1 „
H = 7,3	7,42 „

Das Kupfersalz wurde durch Fällen der neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Kupfersulfat dargestellt. Es krystallisiert in strahlig angeordneten grünlichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 161° lag. Das Salz zersetzte sich jedoch beim Liegen an der Luft und nahm basische Eigenschaften an, sodass ich keine genauen Analysenresultate erhielt.

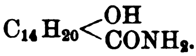
Das Ammoniaksalz versuchte ich durch Abdampfen der ammoniakalischen Säurelösung zu gewinnen. Es ist sehr leicht löslich und krystallisiert infolgedessen sehr schwer aus. Es giebt an der Luft NH_3 ab und nähert sich in seiner Zusammensetzung immer mehr dem Lacton.

Isoalantolsäure-Aethylester. $C_{14}H_{20}{<}^{OH}_{COOC_2H_5}$. Mit Hilfe des Silbersalzes versuchte ich einen Ester darzustellen. Ich suspendierte das Silbersalz in wasserfreiem Aether, fügte die drei- bis vierfache Menge des berechneten Jodäthyls hinzu und erhitzte zwei Stunden am Rückflusskühler.

Das Jodsilber hatte sich als ein fester gelber Niederschlag abgeschieden, ich filtrierte ab und liess den Aether im Vakuum verdunsten; die zurückgebliebenen Krystallnadeln liessen sich sehr gut aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisieren. Ich erhielt farblose Rhomben.

0,1272 g ergaben 0,3406 g CO_2 und 0,107 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{26}O_3$:	Gefunden:
C = 73,38	73,03 %
H = 9,35	9,35 „

Isoalantolsäureamid.  $C_{14}H_{20}<{OH \atop CONH_2}$. Isoalantolacton wurde in absolutem Alkohol gelöst, und NH_3 in die Lösung bis zur Sättigung geleitet. Nach einigen Stunden schieden sich Bündel von weissen Krystallnadeln aus, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag zwischen 237—239°.

0,1558 g gaben bei 760,5 mm Druck und 21° 8 ccm N.
0,1461 g gaben 0,3873 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
N = 5,62	5,84 %
C = 72,3	72,4 „
H = 9,3.	9,4 „

Das Amid ist in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich, aus denen es sich auch gut umkrystallisieren lässt.

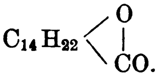
Bei starkem Erhitzen des Amids mit Natronlauge entwich NH_3; es wurde gekocht, bis sich NH_3 nicht mehr nachweisen liess. Die Lösung in Natronlauge wurde darauf mit Aether durchgeschüttelt und unter Kühlung mit Essigsäure übersättigt. Die aus dem Aether erhaltenen Krystalle wurden in Alkohol gelöst und mit Wasser daraus gefällt. Sie lösten sich vollkommen in verdünnter Ammoniaklösung und gingen durch Kochen mit Wasser in das Lacton über, dessen sämtliche Eigenschaften sie zeigten.

Acetylisoalantolsäureamid. $C_{17}H_{25}O_3N$. Um zu einem Acetylderivate zu gelangen, erhitzte ich Isoalantolsäureamid mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden lang. Beim Erkalten schied sich nichts aus. Die Lösung wurde in Wasser gegossen; dabei schieden sich warzenförmige Krystallmassen aus, die mit Hilfe von Essigsäure sich umkrystallisieren liessen. Schmelzpunkt 212°.

0,1327 g ergaben 0,3399 g CO_2 und 0,1026 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{25}O_3N$:	Gefunden:
C = 70,1	69,8 %
H = 8,58	8,6 „

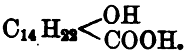
Additionsprodukte des Isoalantolactons.

Hydroisoalantolacton.  $C_{14}H_{22}<{O \atop CO}$ (O—CO). Der Versuch, Wasserstoff an das Isoalantolacton zu addieren, wurde folgendermaſsen gemacht. Ich suspendierte die Substanz in Wasser, fügte frisch dargestelltes Natriumamalgam hinzu und liess ohne Erwärmen und ohne jeden Säurezusatz stehen. Nach ungefähr fünf Tagen war das Natriumamalgam zersetzt. In Lösung befand sich das Natriumsalz der Hydrosubstanz; diese Lösung wurde unter Kühlung mit Salzsäure übersättigt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde in folgender Weise umkrystallisiert. In möglichst wenig Alkohol in der Kälte gelöst, wurde er in abgekühltes destilliertes Wasser filtriert, wobei sich nadelförmige weisse Krystalle abschieden, die sich vollkommen in verdünnter Ammoniaklösung auflösten. Der Schmelzpunkt lag bei 123°. Beim Kochen mit Wasser löste sich diese Säure vollkommen auf; sowohl beim Erkalten, als auch bei einem Säurezusatz fielen weisse Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 166° lag. Diese Krystalle stellten das Lacton der obigen Säure, also das Hydroisoalantolacton dar, wie folgende Analysenzahlen erweisen:

0,1318 g ergaben 0,3720 g CO_2 und 0,1091 g H_2O.
0,0882 „ „ 0,2480 „ „ „ 0,0764 „ „

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2$:	Gefunden:	
C = 76,92	76,9	76,69 %
H = 9,4	9,3	9,6 „

Das Isoalantolacton ist also im stande, ein Molekül Wasserstoff additionell aufzunehmen.

Hydroisoalantolsäure.  $C_{14}H_{22}<\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}$ Um die Säure darzustellen, löste ich das Hydroisoalantolacton unter Erwärmen in Natronlauge auf; in 4—5 Stunden hatte sich das Natriumsalz der Säure gebildet. Das gelöste Natriumsalz zerlegte ich unter Kühlung mit Salzsäure, filtrierte die ausgeschiedene Säure ab, löste sie in kaltem Alkohol, krystallisierte sie durch Eingiessen in abgekühltes Wasser um und liess sie an der Luft trocknen. Die Säure löste sich in der Kälte vollkommen in verdünntem Ammoniak auf; ihr Schmelzpunkt lag zwischen 122 und 123°. Trocken aufbewahrt hält sie sich sehr gut.

0,1410 g ergab 0,3681 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_3$:	Gefunden:
C = 71,43	71,2 %
H = 9,5	9,5 „

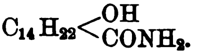
Hydroisoalantolsaures Silber. $(C_{15}H_{23}O_3)Ag$. Die Säure wurde in NH_3 gelöst, die Lösung mit HNO_3 neutralisiert, darauf Silbernitratlösung hinzugefügt. Das ausgeschiedene Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Aether und Alkohol. Am Licht schwärzt es sich sehr leicht. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 163°.

0,1620 g ergab 0,064 g AgCl.
0,119 g ergab 0,2181 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.
Berechnet für $C_{15}H_{23}O_3Ag$: Gefunden:
Ag = 30,1 30,00 %
C = 50,14 50,00 „
H = 6,41 6,00 „

Hydroisoalantolsaures Baryum. $(C_{15}H_{23}O_3)_2Ba$. Durch Fällen der neutralisierten ammoniakalischen Säurelösung mit Chlorbaryum erhielt ich das Baryumsalz. Dieses weisse, krystallinische Pulver ist in heissem Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem. Einen charakteristischen Schmelzpunkt konnte ich nicht konstatieren, da beim Erhitzen Verkohlung eintrat.

0,2144 g ergab 0,0773 g $BaSO_4$.
0,1467 g ergab 0,3024 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.
Berechnet für $(C_{15}H_{23}O_3)_2Ba$: Gefunden:
Ba = 21,44 21,20 %
C = 55,34 55,20 „
H = 7,2 7,2 „

Das in Wasser gelöste Baryumsalz wird durch CO_2 zersetzt.

Hydroisoalantolsäureamid.  $C_{14}H_{22}<\begin{smallmatrix}OH\\CONH_2\end{smallmatrix}$. Die Einwirkung von Ammoniak vollzog sich bei der Hydrosubstanz unter denselben Bedingungen, wie beim Isoalantolacton, nur nahm die Reaktion etwas mehr Zeit in Anspruch.

Beim Erhitzen mit Natronlauge lösten sich die weissen Krystalle unter Entwickelung von NH_3 zu dem Natriumsalze der Hydroisoalantolsäure auf. Ich konnte daraus Hydroisoalantolacton wieder gewinnen. Aus heissem Alkohol liessen sie sich umkrystallisieren, ich erhielt prismatische Nadeln, die bei 176° schmolzen.

0,1377 g gaben bei 20° und 762 mm Druck 6,75 ccm N.
0,1220 g gaben 0,320 g CO_2 und 0,1061 g H_2O.
Berechnet für $C_{15}H_{25}O_2N$: Gefunden:
N = 5,58 6,6 %
C = 71,71 71,53 „
H = 9,9 9,7 „

Chlorwasserstoff-Additionsprodukte.

Isoalantolactonmonochlorhydrat. $C_{15}H_{20}O_2HCl$. Wie bereits mitgeteilt, ist Isoalantolacton befähigt, in ätherischer Lösung ein Molekül HCl additionell aufzunehmen. Isoalantolacton wurde in vollkommen wasserfreiem Aether gelöst, in die gut gekühlte Lösung leitete ich ganz trockenes Chlorwasserstoffgas so lange ein, bis nichts mehr aufgenommen wurde.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten des Aethers farblose Krystallnadeln aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 153°.

0,1632 g ergab 0,088 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 13,22	13,3 %

Durch Behandeln mit Natriumamalgam gelang es, das Isoalantolactonmonochlorhydrat in Hydroisoalantolacton umzuwandeln.

Isoalantolactondichlorhydrat: $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$. Isoalantolacton wurde in absolutem Alkohol gelöst, in die gekühlte alkoholische Lösung so lange trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis absolut kein Gas mehr aufgenommen wurde. Ein Teil des Alkohols wurde im Vakuum bei sehr niedriger Temperatur abdestilliert, der Rest sich selbst überlassen. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, die sich in viel Alkohol vollkommen löste, beim teilweisen Verdunsten des Alkohols sich jedoch wieder ausschied. Ich liess sämtlichen Alkohol verdunsten, nahm die ölige Masse mit wasserfreiem Aether auf und liess den Aether freiwillig sich verflüchtigen. Es blieb eine hellgelbe sirupartige Flüssigkeit zurück. Alle Versuche, sie zur Krystallisation zu bringen, scheiterten, selbst nach mehrmonatlichem Stehen liess sich keine Spur von krystallinischem Gefüge erkennen.

0,4266 g ergaben 0,3945 g AgCl

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$:	Gefunden:
Cl = 23,3	23,1 %

Durch Einwirkung von Natriumamalgam konnte ich das Isoalantolactondichlorhydrat in Hydroisoalantolacton verwandeln, dessen Schmelzpunkt bei 166° lag.

Löst man Hydroisoalantolacton in absolutem Alkohol auf und leitet unter Kühlung längere Zeit Chlorwasserstoff ein, so erhält man Isoalantolactondichlorhydrat. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Isoalantolactonmonochlorhydrat ebenso, so erhält man ebenfalls Isoalantolactondichlorhydrat.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution des Isoalantolactons zu bekommen, wurden noch folgende Versuche gemacht.

Ich liess ein Gemisch von einem Teile Schwefelsäure und drei Teilen Salpetersäure unter starker Kühlung auf den Körper einwirken. Unter Gasentwickelung wirkte die Säure ein und löste den Körper in zwei bis drei Stunden. Die Säurelösung wurde in Wasser gegossen; es schieden sich gelbe Flocken aus, die abgesaugt und gut ausgewaschen wurden, bis das Waschwasser vollkommen neutral war. Es blieb eine gelbe amorphe Masse zurück. Ein Versuch, dieselbe dadurch zu reinigen, dass ich sie in Alkohol löste und dann zu der filtrierten alkoholischen

Lösung Wasser hinzufügte, misslang, da sich der Körper so fein verteilt ausschied, dass ein Filtrieren durch Thonfilter auch nur unter grossen Verlusten sich bewerkstelligen liess.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes war nicht möglich, da sich der Körper beim Erhitzen zersetzte. Zwischen 55 und 60° ging er in eine porzellanartige Masse über, zwischen 60 und 70° fing er an aufzuschäumen, bei 90° war dieser Prozess beendigt. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

0,0998 g gaben bei 27° und 762 mm Druck 8,8 ccm N.
0,0062 „ „ „ 25° „ 767 „ „ 7,4 „ „
0,1534 „ gaben 0,3183 g CO_2 und 0,1150 H_2O.

Nach diesen Analysen würde der Körper folgende prozentische Zusammensetzung haben:

N = 8,67% 8,64%
C = 56,5 „
H = 6,02 „

Gerhard hatte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf sein Helenin folgende Resultate erhalten: „Das Nitrohelenin bildet bei 100° getrocknet eine gelbe pulverige Masse; in Ammoniak löst es sich mit roter Farbe, durch Säuren wird es daraus wieder in einer dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Gallerte gefällt."

Die Analyse ergab:

C = 56,69 56,2 %
H = 6,15 5,82 „

Eine Stickstoffbestimmung hatte Gerhard nicht gemacht, doch nimmt er an, dass die Formel des „Nitrohelenins" $C_{15}H_{18}(N_2O_2)O_2$ ist.

Er berechnet daraus

C = 56,31%
H = 5,51 „
N = 8,69 „

Die von Gerhard gefundenen Zahlen stimmen mit den von mir bei der Nitrierung des Isoalantolacton gefundenen ziemlich genau überein, doch glaube ich, dass der durch die Nitrierung gewonnene Körper ein Gemisch von Mono- und Dinitroisoalantolacton ist. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme noch durch die weiteren Versuche.

Um die erhaltene Substanz als Nitrokörper zu identifizieren, versuchte ich, sie zu reduzieren. Der Körper wurde mit Zinnfolie gemischt und konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Es trat vollkommene Lösung beim Erhitzen ein. Die Lösung wurde abgedampft, mit Wasser aufgenommen und mittelst H_2S sämtliches Zinn entfernt. Das Filtrat wurde eingedampft und hinterliess einen nicht krystallisierenden Rückstand, welcher sich aber diazotieren liess. —

Die Diazoverbindung in eine Lösung von β-Naphtol in Kalilauge gegossen, bewirkte das Entstehen eines gelben Farbstoffes. Die Analysen desselben gaben mir zwar nicht die Möglichkeit, eine sichere Formel aufzustellen, doch zeigte die Bildung des Farbstoffes jedenfalls die Anwesenheit der NH_2-Gruppe am aromatischen Kern, der damit im Isoalantolacton nachgewiesen ist. Demnach muss auch in der nitrierten Substanz eine aromatische Nitroverbindung angenommen werden.

Destillation des Isoalantolactons mit Zinkstaub.

Zur Destillation mit Zinkstaub benutze ich den Rest der mir übergebenen Substanz. Wenn ich auch überzeugt war, dass ich mit der geringen mir zu Gebote stehenden Menge keine endgültigen Resultate erzielen konnte, so wollte ich doch wenigstens versuchen, ob es mir vielleicht gelingen könnte, zu erfahren, mit welcher bekannten Gruppe der Körper in Beziehung steht.

Ich mischte einen Teil Isoalantolacton mit zehn Teilen Zinkstaub und füllte es in ein Verbrennungsrohr. Das eine Ende des Rohres, das ich ausgezogen hatte, verband ich mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat, das andere Ende mündete in eine Vorlage. Die Vorlage verband ich mit einem Kaliapparate, der mit Bromwasser gefüllt, an diesen Apparat befestigte ich ein Rohr, das in Kalkwasser eintauchte.

Nachdem alle Luft durch Wasserstoff verdrängt war, begann ich zu erhitzen. In der Vorlage sammelte sich eine dunkle grünliche Flüssigkeit, das Bromwasser wurde entfärbt, das Kalkwasser getrübt. Der Geruch nach Naphtalin war deutlich zu bemerken. Ueber die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe kann ich noch keine genaue Mitteilung machen, da ich sie in sehr geringer Menge erhielt, und die Reinigung und Fraktionierung mit solchen Schwierigkeiten verbunden war, dass ich den Begriff chemisch rein nicht anwenden konnte. Doch hoffe ich, sobald ich wieder Material erhalten werde, diese Arbeit von neuem aufnehmen zu können.

Versuche, das Isoalantolacton in das Alantolacton überzuführen.

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass zwischen Alantolacton und Isoalantolacton eine physikalische Isomerie besteht, so stellte ich noch folgende Versuche zur Umwandlung des Isoalantolactons in das Alantolacton an.

Ich erhitzte die Substanz in zugeschmolzenem Rohre mehrere Stunden auf 130°; sie schmolz vollkommen; die nach dem Erkalten festgewordene Masse wurde in erwärmtem Alkohol gelöst, und in Wasser filtriert; die sich ausscheidenden Krystalle hatten den Schmelzpunkt 115°, eine Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

Ebenso negativ verlief der Versuch durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre die isomere Modifikation zu erhalten.

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Wm. S. Merrell Chemical Co., Cincinnati, Ohio.

Von H. M. Gordin.

(Eingegangen den 12. III. 1901.)

1. Wertbestimmung der medizinischen, alkaloidhaltigen Drogen.

Der erste Schritt bei der Wertbestimmung eines Heilmittels, dessen Wirkung von einem darin enthaltenen Alkaloide abhängt, besteht darin, dass man das betreffende Alkaloid aus dem Heilmittel in mehr oder weniger reinem Zustande isoliert. Die zweite Operation besteht dann in der quantitativen Bestimmung des isolierten Alkaloids mittelst einer zuverlässigen Methode. Die Genauigkeit einer solchen Wertbestimmung hängt also hauptsächlich von zwei Faktoren ab:

1. Von der Vollkommenheit der Extraktion des betreffenden Alkaloids und
2. Von der Genauigkeit der angewandten Alkaloidbestimmungsmethode.

Was die letztere anbelangt, so giebt die Methode, die ich vor einiger Zeit vorgeschlagen habe[1]), mit fast allen bis jetzt von mir geprüften Alkaloiden[2]) sehr genaue Resultate. Eine Ausnahme machen nur solche Alkaloide, welche wie z. B., das Coniin nicht total aus ihrer Lösung durch neutrale Fällungsmittel gefällt werden, wie auch solche, welche wie z. B. das Colchicin, nur in Gegenwart von sehr viel überschüssiger Säure gefällt werden. Zur Praxis dieser Methode möchte ich hier bemerken, dass wenn die in Arbeit genommene Alkaloidmenge sehr klein ist, wie dies bei der Wertbestimmung der Hyoscyamus- bezw. Belladonnablätter sehr oft vorkommt, so weigert sich der durch das Mayer'sche oder Wagner'sche Reagens hervorgerufene Niederschlag hartnäckig abzuscheiden. Da die vollkommene Abscheidung des Niederschlags notwendig für die Genauigkeit der Methode ist, so hilft man sich leicht in solchen Fällen dadurch, dass man eine genau abgewogene Menge reinen pulverisierten Talcums, nach dem Verdünnen der Flüssigkeit auf das gewünschte Volumen, zu derselben zusetzt

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 1899, 2872. Pharm. Arch. (Kremers) Band 2, No. 10. Siehe besonders Arch. d. Pharm. 1900, 335.

[2]) Auf die folgenden Alkaloide wurde bis jetzt meine Methode mit gutem Erfolge angewandt: Morphin, Atropin, Cocain, Strychnin, Hydrastin, Coffein, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin und Emetin.

Nach einigem Schütteln verfehlt der Niederschlag niemals sich abzuscheiden. Nur muss man in solchen Fällen diejenige Menge der eingestellten Säure, welche vom Talcum verbraucht und einmal für immer festgestellt wird[1]) von der Gesamtmenge der verbrauchten Säure abziehen.

Auf diese Weise bietet die Bestimmung der Alkaloide, wenn dieselben einmal isoliert sind, keine Schwierigkeiten. Es bleibt also noch der andere Faktor, die vollkommene Extraktion der Alkaloide, welche zu berücksichtigen ist. Ist das alkaloidhaltige Heilmittel eine Flüssigkeit, z. B., ein Extractum fluidum, so lässt sich das Alkaloid leicht durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln isolieren. Anders ist es mit rohen Drogen, wie Wurzeln, Blättern, Früchten etc. Die vollkommene Isolierung der Alkaloide aus diesen Materialien ist oft mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass viele Extrakte fluida, welche angeblich die gleiche Menge Alkaloid in einem Kubikzentimeter enthalten, die in einem Gramm Droge enthalten ist, thatsächlich viel weniger als diese Menge enthalten. So zeigt, z. B., das *Extractum fluidum nucis vomicae,* wie dasselbe von den meisten hiesigen pharmazeutischen Häusern geliefert wird, nur einen Alkaloidgehalt von ca. 1,5%, während die Droge selbst meistens 3% Alkaloide enthält.

Damit eine Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehalts einer Droge im Stande sei Ansprüche auf Genauigkeit zu machen, muss also in erster Linie bewiesen werden, dass die Methode eine vollkommene Erschöpfung der Droge bewirkt. Bei denjenigen Verfahren, wo die Extraktion durch Perkolation stattfindet, begnügt man sich gewöhnlich damit, die vollkommene Erschöpfung dadurch nachzuweisen, dass einige Tropfen des Perkolats mit den allgemeinen Alkaloidreagentien keine Reaktion mehr hervorrufen. Dass aber dies in vielen Fällen nicht ausreichend ist, habe ich und Prescott[2]) bei der Extraktion der Samen der Herbstzeitlose festgestellt. Der sicherste

---

[1]) Obwohl es nicht leicht zu erklären ist, warum das unlösliche mit Salzsäure gründlich ausgewaschene Talcum Säure verbraucht, so ist es nichtsdestoweniger eine Thatsache, dass ein Säureverbrauch stattfindet. Um dies zu beweisen nahm ich 1 g Talcum, versetzte es in einem Messkölbchen mit einer genau abgemessenen Menge eingestellter Säure, verdünnte die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, filtrierte dann einen aliquoten Teil ab, und titrierte die Säure mit eingestellter Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Auf diese Weise habe ich gefunden, dass 1 g gereinigten Talcums genau 2 ccm $^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht. Siehe auch Proceed. A. Ph. A. 1900, wo ich zusammen mit A. B. Prescott auf einen ähnlichen störenden Einfluss einer neutralen Substanz auf alkalimetrische Titrationen hingewiesen habe.

[2]) Proceed. A. Ph. A. 1900, 133.

Beweis einer vollkommenen Erschöpfung durch Perkolation besteht darin, dass man nach Beendigung der Perkolation die erschöpfte Droge trocknet, alsdann mit einem Gemisch von Chloroform, Aether und etwas Ammoniak einige Stunden lang unter öfterem Schütteln digeriert, die filtrierte ätherische Flüssigkeit mit angesäuertem Wasser ausschüttelt, und die wässerige Lösung in der üblichen Weise auf Alkaloide prüft. Wendet man solch eine Prüfung an, so wird man finden, dass viele von den vorgeschlagenen Methoden bei weitem keine vollkommene Erschöpfung bewirken. Der folgende Versuch mit der Methode von Dunstan und Short[1]) zur Wertbestimmung der Brechnüsse liefert einen genügenden Beweis dafür. 10 g der gepulverten Droge wurden im Soxhletschen Apparate genau nach den Angaben dieser Chemiker extrahiert und der Alkaloidgehalt des Auszuges nach dem Passieren durch immiscible Solventien nach meiner alkalimetrischen Methode bestimmt. Nun wurde die erschöpfte Droge aus dem Apparate entfernt und nach gehörigem Trocknen der Alkaloidgehalt derselben nach dem weiter unten angegebenen Verfahren ermittelt. In beiden Fällen wurden zur Bestimmung 5 g der erschöpften Droge bezw. eine 5 g Droge entsprechende Quantität des Auszuges angewendet.

Extrakt.

5 g Droge verbrauchten 13,5 ccm $^1/_{40}$-Normal-Säure = 2,46 % Alkaloide.

Getrockneter Rückstand.

5 g verbrauchten 2,7 ccm $^1/_{40}$-Normal-Säure = 0,49 % Alkaloide. Strychnin und Brucin wurden hier als zu gleichen Teilen in den Brechnüssen angenommen. Wie man sehen kann, extrahiert diese Methode nur ungefähr 83 % der Alkaloide.

Bei der Auswahl einer Methode zur Wertbestimmung einer Droge, pflegt man gewöhnlich den Alkaloidgehalt einer und derselben Droge nach verschiedenen Methoden zu bestimmen und derjenigen dann den Vorzug zu geben, welche die höchsten, wie auch die am besten mit einander übereinstimmenden Resultate liefert. Dass die hohen Resultate einer Methode kein Beweis für die Genauigkeit derselben sind, wird wohl zugegeben werden und die gut übereinstimmenden Werte können leicht eine konstante Fehlerquelle als Ursache haben.

Die einzige Alkaloidbestimmungsmethode die zuverlässig ist, ist diejenige, in welcher bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Wissenschaft keine fassbaren Fehler nachzuweisen sind. Sie muss erstens solch eine vollständige Erschöpfung der Droge bewirken, dass z. B. in 5 g der erschöpften Droge kein Alkaloid mehr nachweisbar ist.

---

[1]) Pharm. J. Trans. (3) 13. Prescotts Org. Anal. 1887, 456.

Zweitens, müssen in einer solchen Methode nur solche Operationen vorkommen, welche die betreffenden Alkaloide so wenig wie möglich angreifen. Eine solche Extraktionsmethode würde oft recht umständlich, zeitraubend und für den allgemeinen Gebrauch zu kostspielig sein; aber man könnte sich ihrer als Vergleichsmethode bedienen und aus allen anderen einfachen und bequemen Methoden diejenige auswählen, deren Resultate am besten mit denen der Vergleichsmethode übereinstimmen. Wie eine Vergleichsmethode für eine Droge aufzufinden und dann dieselbe durch eine viel einfachere, fast identische Resultate liefernde, zu ersetzen ist, werde ich an einigen Beispielen zeigen. Ich werde viele fehlgeschlagene Versuche nicht berichten; ich werde nur die positiven Ergebnisse solcher Methoden, die zu dem gewünschten Ziel geführt haben, angeben. Die Vergleichsmethode wird von Droge zu Droge variieren. Von den einfacheren, die Vergleichsmethode zu ersetzenden Methoden haben mir zwei gute Resultate geliefert. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass es noch andere Methoden geben kann, die ebenfalls bequem sind und doch mit der umständlichen Vergleichsmethode übereinstimmende Werte liefern würden. Es ist ausserdem auch möglich, dass es gelingen wird noch bessere Vergleichsmethoden auszuarbeiten als die von mir angegebenen. Ich begnüge mich damit, das Prinzip hervorzuheben. Die zwei oben genannten Methoden werde ich der Kürze halber mit A und B bezeichen.

A. Zur Anwendung dieser Methode bedient man sich eines sehr einfachen und leicht selbst herzustellenden Apparates, welcher zuerst von Dunstan und Short¹) vorgeschlagen wurde. Dieser Apparat ist dem wohl bekannten Soxhlet'schen in vieler Beziehung überlegen. Er arbeitet einfacher, regelmässiger und, da die Temperatur der in die Droge eindringenden Flüssigkeit eine höhere ist, bewirkt auch eine raschere Erschöpfung. Beim Arbeiten mit diesem Apparate muss die Flüssigkeit nur in lebhaftem Sieden erhalten werden. Ueber die Droge schütte man im innern Röhrchen eine niedrige Schicht von reinem, nicht zu fein gekörntem Sand, lege darauf ein Bäuschchen Watte und beschwere letztere mit einem Stückchen Blei. 10 bis 20 g der gepulverten (No. 60) Droge werden nun in diesem Apparate mit siedendem 95%igem Alkohol 2 bis 4 Stunden lang auf der Asbestplatte extrahiert. Der alkoholische Auszug wird durch Destillation auf dem Wasserbade bis auf ca. 10 ccm konzentriert und nach dem Erkalten mit angesäuertem Wasser auf 50 oder 100 ccm verdünnt²).

---

¹) Pharm. J. Trans. (3) XIII, 664. Allen's Commerc. Org. Anal. 3rd. Edition, II, Part 1, S. 21.

²) Bei der Hydrastiswurzel wird zu dem angesäuerten Wasser ca. 5 % Jodkalium zugesetzt. Dies fällt alles Berberin (Arch. d. Pharm. 1899, 443.)

Nun wird die Flüssigkeit mit ca. 1 g pulverisiertem Talcum versetzt und nach kräftigem Umschütteln filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird nun mit einem passenden Alkali alkalisch gemacht und das Alkaloid mit einem passenden Gemisch von Aether und Chloroform 3 oder 4 Mal aus der wässerigen Lösung ausgeschüttelt. Hat man Ammoniak als Alkali gebraucht, so destilliert man das ätherische Lösungsmittel vollkommen ab, nimmt den Rückstand mit überschüssiger eingestellter Säure auf und bestimmt das Alkaloid nach meiner allgemeinen, oben erwähnten Methode. Hat man festes Alkali gebraucht, so schüttele man die ätherische Lösung mit etwas gebrannter Magnesia[1]), filtriere durch ein trocknes Filter und verfahre dann in gleicher Weise wie beim Ammoniak. Die Methode ist rasch, bequem und billig, da alle Solventien zurückerhalten werden.

B. Man digeriere 10—20 g der sehr fein gepulverten Droge mit der 10—15fachen Menge der modifizierten Proelliusschen Flüssigkeit[2]) unter öfterem Umschütteln 6—12 Stunden lang, entnehme alsdann mittelst einer Pipette einen aliquoten Teil der durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeit, schüttele dieselbe mit angesäuertem Wasser aus, oder destilliere zuerst das ätherische Lösungsmittel ab, und nehme dann den Rückstand mit verdünnter Säure auf. Die wässerige Lösung des Alkaloids wird alsdann, nach Alkalisierung, mit Aetherchloroform ausgeschüttelt, und die Bestimmung genau so wie in der Methode A beendigt.

Die Extraktion der Alkaloide mittelst der Methode B unterscheidet sich nur insofern von dem bekannten Kellerschen Verfahren, als in der ersteren kein Wasser zugesetzt wird, um das Pulver zusammenzuballen. Der Wasserzusatz ist sicher eine Fehlerquelle von ganz unbekannter und deshalb einer Korrektion unfähiger Grösse. Die Alkaloide lösen sich einigermassen im Wasser und die Löslichkeit wird durch die Anwesenheit von im Wasser gelösten Aether ziemlich erhöht. Dass ein in Wasser schwerlösliches Alkaloid in beträchtlicher Menge von ätherhaltigem Wasser aufgenommen wird, wurde durch den folgenden Versuch bewiesen.

0,1027 g Strychnin wurde in einem Gemisch von 10 ccm Chloroform und 30 ccm Aether gelöst, die Lösung mit 10 ccm Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nach vollkommener Trennung der Schichten wurde die wässerige Lösung in ein tariertes Aluminiumschälchen abgezogen, zur Trockene verdampft, und nach dem zweistündigen Trocknen des Schälchens bei 125° C. das letztere gewogen. Es wurde auf diese Weise gefunden, dass 0,0044 g Strychnin oder ca. 3 % der genommenen Menge durch das ätherhaltige Wasser aufgelöst wurde.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, 336.

[2]) Diese besteht aus 10 ccm 28% Ammoniak, 25 ccm Alkohol, 80 ccm Chloroform und 250 ccm Aether. Lyons Manual 1899, 23, Nelson, Baker & Co., Detroit, Mich.

Da man bei der Wertbestimmung der Drogen oft weniger als eine 0,1 g Alkaloid enthaltende Menge nimmt, die in das ätherhaltige Wasser übergehende Menge aber nur von der Menge des Wassers abhängt, so kann oft der Fehler viel grösser als 3 % ausfallen.

Andererseits vermindert sich durch die teilweise Auflösung von Aether in dem zugesetzten Wasser die Menge der über der Droge sich abscheidenden ätherischen Flüssigkeit, sodass ein aliquoter Teil der ursprünglich genommenen ätherischen Flüssigkeit in Wirklichkeit mehr als einen gleichen aliquoten Teil der darüberstehenden Flüssigkeit ausmacht. Der Einfluss dieses Umstandes wurde durch den folgenden Versuch geprüft.

0,1047 g Strychnin wurde in genau 50 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und einem Teil Chloroform im Scheidetrichter gelöst, die Lösung mit 12,5 ccm Wasser versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Nach der vollkommenen Trennung der Schichten wurden 25 ccm der oberen Schicht abpipettiert und in einem tarierten Schälchen zur Trockne verdampft. Nach dem 2 stündigen Trocknen bei 125° C und nachherigem Erkalten im Exsiccator wurde das Schälchen gewogen. Das Gewicht des Rückstandes von den 25 ccm betrug 0,0564. Dieses ist mehr als die Hälfte des angewendeten Strychnins, und zwar um 0,0041 g oder ca 8% zu viel.

Die Verhältnisse werden sich wohl ändern bei der Wertbestimmung von Drogen, wo sowohl im Wasser wie auch in dem Aether noch andere Substanzen gelöst sind, da aber die Grösse des Einflusses dieser Substanzen uns gewöhnlich ganz unbekannt ist, so kann ein Wasserzusatz bei der Bestimmung nur schädlich auf die Genauigkeit wirken.

Der Einfluss des Wasserzusatzes bei der Wertbestimmung einer Droge wurde durch die folgenden Versuche bewiesen.

1. 15 g fein gepulverte Belladonnawurzel wurden mit 150 g eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform 10 Minuten lang geschüttelt und nach dem Zusatz von 10 ccm 10% Ammoniak 4 Stunden lang in der Schüttelmaschine gehalten. 35 ccm Wasser wurden nun zugesetzt, die Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und nach dem Absitzenlassen in 100 ccm der abpipettierten Flüssigkeit der Alkaloidgehalt nach meiner Methode unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator, und dem Wagner'schen Reagenz als Fällungsmittel, bestimmt.

2. In einer anderen Probe wurde der Alkaloidgehalt genau nach derselben Methode, aber unter Weglassen des Wasserzusatzes bestimmt.

		$^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht von 10 g Wurzel	Alkaloidgehalt
1.	Mit Zusatz von Wasser	9 ccm	0,648
2.	ohne Wasser	7,6 ccm	0,576

Durch den Wasserzusatz erhält man also 11 % der Alkaloidmenge mehr, als wenn die Bestimmung ohne solchen Zusatz ausgeführt wird. Da der Wasserzusatz keinen anderen Zweck als nur die Droge zusammenzuballen hat, so lässt man am besten solch einen Zusatz ganz weg und bewirkt die völlige Trennung der ätherischen Schicht durch einfaches Stehenlassen[1]).

Cocablätter.

Vergleichsmethode.

Da die Alkaloide dieser Droge sehr leicht zersetzlich sind, so muss bei der Ausarbeitung einer Vergleichsmethode der Gebrauch von hohen Temperaturen, die lange Einwirkung von starken Säuren oder Alkalien so weit wie möglich vermieden werden. Die folgende Methode scheint diese Forderungen am besten zu erfüllen.

10 g der pulverisierten (No. 60) Blätter wurden in einem kleinen Mörser mit 5 ccm 45% Alkohol gut durchfeuchtet, das noch feuchte Pulver vorsichtig in einen kleinen mit Glashahn versehenen Perkolator hineingeschüttet, der Mörser mit ziemlich feinem Sand einige Male ausgerieben und der Sand mit den letzten Anteilen des am Mörser anhängenden Pulvers der Gesamtmenge im Perkolator zugesetzt. Auf das Pulver wurde nun eine ca. 1 ccm hohe Schicht Sand geschüttet, der Mörser mit dem obigen Lösungsmittel nachgespült und die Nachspülungen auf das Pulver gegossen. Nachdem der Alkohol ganz in das Pulver eingedrungen war, wurde noch so viel 45% Alkohol auf das Pulver gethan, bis am Erscheinen der Flüssigkeit am unteren Ende des Perkolators noch eine ca. 1 cm hohe Schicht über dem Pulver stehen blieb. Der Hahn wurde dann geschlossen und der Perkolator 2 Tage bei Seite gestellt. Hierauf wurde die Perkolation langsam fortgesetzt bis ca. 200 ccm Perkolat erhalten wurde. Die ersten 10 ccm des Perkolats wurden in einem 50 ccm fassenden Messkölbchen aufgefangen, der Rest wurde im Vakuum bei ca. 45° C. bis auf ca. 30 ccm konzentriert. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde dann mit den ersten 10 ccm im Messkölbchen gemischt, und auf 50 ccm mit angesäuertem (2 % H_2SO_4) Wasser verdünnt.

---

[1]) In einigen Fällen bewirkt der Zusatz von ca. 2 g gebrannter Magnesia eine rasche Klärung der aetherischen Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit wurde nun mit etwas Talkumpulver versetzt, kräftig umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert.

5 g des Rückstands im Perkolator wurden alsdann nach der oben angegebenen Methode auf Alkaloide untersucht. Man konnte kein Alkaloid mehr nachweisen. Da die Extraktion somit vollständig war, so konnte man zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes schreiten. Zu diesem Zwecke wurden 25 ccm der durch das Talkum filtrierten Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gebracht und aus derselben nach dem Zusatz eines geringen Ueberschusses von Ammoniak die Alkaloide, 4 Mal mit je 30 ccm Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde dann vollständig abdestilliert, der Rückstand in einigen Tropfen Chloroform gelöst und hierauf mit 20 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure versetzt. Nach dem Verjagen des Chloroforms durch sehr gelindes Erwärmen und einen kräftigen Luftstrom wurde die Flüssigkeit in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gebracht, und unter Anwendung von Mayer'schem Reagenz als Fällungsmittel die ätherlöslichen Alkaloide, als Cocain berechnet, nach meiner Methode bestimmt.

Da in dieser Methode die Extraktion vollkommen ist und weder scharfe Agentien noch höhere Temperaturen in Verwendung kommen, so kann man wohl diese Methode als Vergleichsmethode aufstellen.

Nun wurde der Alkaloidgehalt derselben Blätter nach der Methode A bestimmt, indem man 10 g des Pulvers ca. 4 Stunden lang mit 95% Alkohol in dem oben beschriebenen Dunstan und Short'schen Apparate extrahierte, den alkoholischen Auszug auf ca. 10 ccm konzentrierte, das Extrakt mit schwach angesäuertem Wasser auf 50 ccm verdünnte und die Flüssigkeit nach dem Zusatz von etwas Talkum durch ein trockenes Filter filtrierte. In 25 ccm des Filtrates wurde nun der Alkaloidgehalt genau wie in der Vergleichsmethode bestimmt.

Es wurden 2 Bestimmungen nach der Methode A ausgeführt und die Resultate mit denjenigen der Vergleichsmethode verglichen.

Methode	$^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht von 5 g Blätter	Gehalt an ätherlöslichem Alkaloid
Vergleichsmethode	6,6 ccm	1,000
A	6,5 „	0,988
A	6,6 „	1,000

Da die Resultate der Methode A sehr gut mit den der Vergleichsmethode übereinstimmen, und dieselbe sehr einfach und rasch ausführbar ist, so verdient die Methode A vor anderen Methoden bevorzugt zu werden.

Hydrastis Canadensis.

Vergleichsmethode.

10 g des gepulverten (No. 60) Rhizoms wurden genau so behandelt, wie es eben bei der Vergleichsmethode für Cocablätter beschrieben wurde, nur wurde hier als Lösungsmittel nicht wie dort verdünnter Alkohol, sondern ein Gemisch aus 3 Volumteilen Wasser, 6 Volumteilen Alkohol, und einem Volumteil Glyzerin angewendet. Das Perkolat wurde hier nur auf ca. 60 ccm konzentriert, alsdann mit den ersten, in einem 100 ccm fassenden Kölbchen aufgefangenen 10 ccm vermischt und mit angesäuertem ungefähr 5% Jodkalium enthaltenem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Nach dem Zusatz von etwas Talkum wurde die Flüssigkeit filtriert und aus 20 ccm (= 2 g Hydrastis) des Filtrats nach Alkalisierung mit Ammoniak die Alkaloide 3 Mal mit je 30 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aetherchloroforms wurde der Rückstand in einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung mit 20 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure versetzt, die Flüssigkeit, nach dem Verjagen des Chloroforms durch gelindes Erwärmen und Luftstrom, in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gegossen und, unter Anwendung von Mayer'schem Reagenz als Fällungsmittel, die Alkaloidbestimmung nach meiner allgemeinen Methode ausgeführt. In 5 g des erschöpften, im Perkolator zurückgebliebenen Rhizoms konnte nach dem Trocknen und Digerieren mit Prollius'scher Flüssigkeit kein Alkaloid, ausser Spuren von Berberin, welche leicht durch Jodkalium zu entfernen sind, nachgewiesen werden.

Da bei dieser Bestimmung weder hohe Temperaturen, noch starke Reagentien gebraucht werden und da ausserdem die Extraktion vollkommen ist, so ist man berechtigt, diese Methode als Vergleichsmethode aufzustellen.

Nun wurde der Alkaloidgehalt desselben Rhizoms nach der Methode A bestimmt, indem man 10 g im Dunstan und Short'schen Apparate ca. 3 Stunden lang extrahierte. Nach dem Konzentrieren des Auszuges auf ca. 10 ccm wurde die Flüssigkeit in einem Messkölbchen mit angesäuertem jodkaliumhaltigen Wasser auf 100 ccm verdünnt. Von da an wurde die Bestimmung genau so, wie in der oben beschriebenen Vergleichsmethode ausgeführt.

Es wurden 2 Bestimmungen nach Methode A gemacht:

Methode	$^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht von 2 g Rhizom	Alkaloidgehalt als Hydrastin berechnet[1])
Vergleichsmethode	7 ccm	3,47
A	7 „	3,47
A	7 „	3,47

---

[1]) Die kleine Mengen Canadin können kaum die Resultate beeinflussen.

Da die Methode A mit der Vergleichsmethode identische Resultate liefert, so verdient die erstere allgemein angenommen zu werden.

Nux Vomica.

Vergleichsmethode.

Die vollkommene Erschöpfung der Brechnüsse ist sehr schwierig auszuführen. Nach vielen Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln ist es gelungen, durch das folgende Verfahren eine totale Erschöpfung zu bewirken.

10 g der gepulverten (No. 60) Brechnüsse wurden in einem niedrigen mit Schraubendeckel versehenen Salbenglas, mit 5 ccm eines Gemisches von 75 Teilen Alkohol, 23 Teilen Wasser und 2 Teilen 85% Phosphorsäure durchfeuchtet und das gut verschlossene Salbenglas ca. 48 Stunden bei Seite gestellt. Das Pulver wurde alsdann mit denselben Vorsichtsmafsregeln, wie es bei der Vergleichsmethode der Cocablätter angegeben ist, in den Glashahnperkolator gebracht und auf das Pulver so viel von dem obigen Alkohol-Wasser-Phosphorsäure-Gemisch gegossen bis eine ca. 1 cm hohe Schicht der Flüssigkeit über dem Pulver stehen blieb. Der Hahn wurde dann geschlossen und der Perkolator 12 Stunden bei Seite gestellt. Alsdann wurde der Hahn geöffnet, die ersten 10 ccm des Perkolats in einem 100 ccm fassenden Messkölbchen aufgefangen, und nachdem die Flüssigkeit von der Oberfläche des Pulvers verschwunden war, die Perkolation mit 75% Alkohol, welcher ca. 0,25% Phosphorsäure enthielt, so lange fortgesetzt bis ca. 200 ccm Perkolat erhalten wurde. Das Perkolat wurde bei 45° C. im Vakuum bis auf ca. 60 ccm konzentriert, hierauf mit den reservierten 10 ccm gemischt, die Flüssigkeit auf 100 ccm mit angesäuertem (2% H_2SO_4) Wasser verdünnt und nach Zusatz von ca. 3 g Talkum und kräftigem Umschütteln filtriert. Aus 20 ccm = 2 g Nux Vomica) des Filtrats wurden die Alkaloide nach genügendem Zusatz von Ammoniak, 3 Mal mit je 30 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform ausgeschüttelt, das Aether-Chloroform vollkommen abdestilliert, der Rückstand in etwas Chloroform gelöst und die Lösung mit 20 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure versetzt. Nach Verjagung des Chloroforms durch Erwärmen und einen kräftigen Luftstrom wurde die Flüssigkeit in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gegossen und unter Anwendung von Mayer'schem Reagenz als Fällungsmittel die Bestimmung nach meiner Methode beendigt. 5 g der erschöpften, im Perkolator zurückgebliebenen Droge wurden nach dem Trocknen und Digerieren mit der Prollius'schen Flüssigkeit auf Alkaloide geprüft; weder durch den Geschmack noch durch die allgemeinen Alkaloidreagenzien konnte ein Alkaloidgehalt nachgewiesen werden. Obwohl in diesem Verfahren Säure angewendet wird, so ist doch, wegen der grossen Beständigkeit der Strychnosalkaloide gegen sehr verdünnte Säuren, kein Alkaloidverlust zu befürchten; jedenfalls, da es mir nicht gelungen ist durch ein neutrales Lösungsmittel alles Alkaloid aus den Brechnüssen auszuziehen, kann man die hier beschriebene Methode sicher als Vergleichsmethode aufstellen.

Nun wurde die Alkaloidbestimmung derselben Brechnüsse mittelst der Methode B[1]) ausgeführt, indem man 4 g derselben, zu diesem Zwecke fein gepulverten Droge mit 50 ccm modifizierter Prollius'scher Flüssigkeit 4 Stunden lang in einer Schüttelmaschine digerierte, alsdann von der durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeit 25 ccm (= 2 g Droge) abpipettierte und die Alkaloide durch 3 maliges Ausschütteln mit je 25 ccm angesäuerten Wassers aus der ätherischen Lösung entfernte. Die wässerige Lösung wurde nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und 3 mal mit je 50 ccm eines Gemisches von zwei Teilen Chloroform und einem Teil Aether ausgeschüttelt. Das Aether-Chloroform wurde dann vollkommen abdestilliert, der Rückstand in etwas Chloroform gelöst und nach Zusatz von 20 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure die Alkaloidbestimmung genau so, wie in der Vergleichsmethode beendigt.

Zwei Bestimmungen nach der Methode B, verglichen mit der Vergleichsmethode, ergaben folgende Resultate:

Methode	$^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht von 2 g Brechnüsse	Alkaloidgehalt[2])
Vergleichsmethode	7,2 ccm	3,27
B	6,9 „	3,14
B	6,8 „	3,09

Obwohl die Resultate der Methode B etwas niedriger als die der Vergleichsmethode sind, so kommen sie doch den der letzteren näher, als ich sie durch viele andere Methoden erhalten konnte. Da ausserdem alle kostspieligen Lösungsmittel bei der Methode B zurückerhalten werden können und dieselbe nicht viel Zeit in Anspruch nimmt, so ist Methode B für die Wertbestimmung der Brechnüsse allen anderen vorzuziehen.

Chinarinde.

Bestimmung des totalen Alkaloidgehaltes, wie auch des Gehaltes an ätherlöslichen Alkaloiden.

Vergleichsmethode.

Die Chinarinde konnte ich eben so wenig wie die Brechnüsse mittelst eines neutralen Lösungsmittels, mit oder ohne Zusatz von Glyzerin, vollkommen erschöpfen. Ich musste daher zu Säuren Zuflucht nehmen, und unter diesen hat die Salzsäure die besten Resultate ergeben. Das Verfahren ist wie folgt:

---

[1]) Methode A ist hier gar nicht zulässig, sogar nach 6 stündigem Kochen im Dunstan und Short'schen Apparate mit Alkohol konnte man im Rückstande beträchtliche Mengen Alkaloid nachweisen.

[2]) Strychnin und Brucin zu gleichen Teilen gerechnet.

10 g der gepulverten (No. 60) Rinde wurden genau in derselben Weise extrahiert, wie es bei der Vergleichsmethode für *Nux vomica* angegeben ist, nur wurden hier 50 % Alkohol und Salzsäure anstatt Phosphorsäure angewendet. Nach dem Verdünnen des konzentrierten Extraktes, welches zuvor mit den reservierten 10 ccm vermischt wurde, auf 100 ccm, wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von Talcum filtriert und aus 25 ccm (2,5 g Rinde) des Filtrats nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge[1]) (10 %) die Alkaloide 3mal mit je 30 ccm eines Gemisches von einem Teil Chloroform und drei Teilen Aether ausgeschüttelt. Das Aether-Chloroform wurde nun mit ca. 0,5 g gebrannter Magnesia ca. 10 Minuten lang geschüttelt, die nun krystallklare ätherische Lösung durch ein trockenes Filter in ein leichtes tariertes Kölbchen filtriert und das MgO, wie auch das Filter, mit Aether nachgewaschen. Das Aether-Chloroform wurde hierauf vollkommen abdestilliert. Alsdann wurde das Kölbchen bei 130° C. 2 Stunden lang getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Auf diese Weise wurde der Total-Alkaloidgehalt gravimetrisch bestimmt. Um nun den Gehalt an ätherlöslichen Alkaloiden zu bestimmen, schüttet man ca. 3 g gereinigten, grobgekörnten Sand in das Kölbchen, fügt 10 ccm absoluten Aether zu, rotiert vorsichtig das Kölbchen solange, bis aller an den Wänden und Boden anklebender Stoff sich vollkommen abgelöst hat und filtriert die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter in ein Destillierkölbchen. Nach dem drei- oder viermaligen Nachwaschen des Sandes und des Filters mit je 5 ccm Aether, versetzt man die ätherische Lösung mit 50 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure und destilliert den Aether vollkommen ab. Die letzten Spuren werden durch einen kräftigen Luftstrom eines Blasebalgs entfernt. Die sauere Flüssigkeit wird nach völligem Erkalten in ein 200 ccm fassendes Messkölbchen gegossen, das Destillierkölbchen einige Male mit Wasser nachgewaschen und nach Zusatz von überschüssiger Jod-Jodkaliumlösung (2 % Jod) das Messkölbchen bis zur Marke aufgefüllt. Von nun an wird die Bestimmung nach meiner allgemeinen Methode beendigt. 1 ccm $^1/_{40}$-Norm.-Säure = 0,00385 g Alkaloid (Chinin und Cinchonidin zu gleichen Teilen gerechnet und als zweisäurige Basen genommen[2]). 5 g der erschöpften Rinde wurden, wie früher angegeben, auf Alkaloide untersucht, man konnte kein Alkaloid nachweisen. Da die Chinaalkaloide gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig sind und da die hier beschriebene Methode eine totale Erschöpfung bewirkt, so ist man berechtigt, diese Methode als Vergleichsmethode aufzustellen.

Von den vielen geprüften Methoden gab nur die Methode B mit den der Vergleichsmethode übereinstimmende Resultate. Zwei Wertbestimmungen der Rinde wurden deshalb mittelst der Methode B ausgeführt, indem man 10 g der zu diesem Zwecke fein pulverisierten Rinde mit 100 ccm der modifizierten Prolliusschen Flüssigkeit 4 Stunden lang unter fortwährender Bewegung in der Schüttelmaschine digerierte, alsdann 25 ccm (= 2,5 g Rinde) der durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeit abpipettierte und die Alkaloide durch 3 maliges Ausschütteln der Lösung mit je 25 ccm angesäuertem Wasser auswusch. Aus der wässerigen Lösung wurden nun die Alkaloide nach Alkalisierung mit Natronlauge 3 Mal mit je 30 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit ca. 0,5 g gebrannter Magnesia geschüttelt und die Alkaloidbestimmung genau so beendigt, wie in der oben beschriebenen Vergleichsmethode.

---

[1]) Während mit Ammoniak und Chloroform sich gewöhnlich eine schwierig zu trennende Emulsion bildet, wird diese Schwierigkeit ganz beseitigt, wenn das Ammoniak durch Aetznatron und das Chloroform durch Aether-Chloroform ersetzt werden.

[2]) Die Wahrheit dieser Annahme werde ich in meinem nächsten Beitrag beweisen.

Methode	Gesamtalkaloide in 2,5 g (gravimetrisch)	$^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht von 2,5 g	Alkaloidgehalt	
			Total	Aetherlöslich
Vergleichsmethode	0,1702 g	23,2 ccm	6,81	3,57
B	0,1682 „	23,4 „	6,73	3,60
B	0,1690 „	23,3 „	6,76	3,58

Methode B giebt also Resultate, die mit den der Vergleichsmethode fast identisch sind. Erstere soll deshalb vor allen Anderen bevorzugt werden.

Ipecacuanha.

Vergleichsmethode.

Dies ist wiederum eine Droge, die schwierig zu erschöpfen ist. Viele Versuche mit verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden, haben keine vollkommene Erschöpfung bewirken können. Nur die folgende führt nach meiner Erfahrung zum gewünschten Ziel.

10 g der gepulverten (No. 60) Droge wurden 2 Tage in einer Schüttelmaschine mit 100 ccm 50% Alkohol, dem 2% Essigsäure zugesetzt war, ununterbrochen geschüttelt. Das Gemisch wurde dann in einen Perkolator gegossen, die geschüttelte Flasche mit 50% Alkohol nachgewaschen, die ersten trüben Anteile des Perkolats solange zurück in den Perkolator gebracht bis das Perkolat vollkommen klar ablief, und dann die Perkolation mit 50% Alkohol, dem ca. 0,25% Essigsäure zugesetzt war, langsam fortgesetzt bis genau 600 ccm Perkolat erhalten wurde. 150 ccm (= 2,5 g) des Perkolats wurden nun nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak, 4 mal mit je 200 ccm eines Gemisches von 4 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform ausgeschüttelt, die ätherische Lösung vollkommen abdestilliert¹), der Rückstand

---

¹) Um nicht den Rückstand an den Wänden einer grossen Flasche herumzuschmieren, wurde die Destillation in einem ca. 300 ccm fassenden Kölbchen ausgeführt und die ätherische Lösung in Portionen zugesetzt.

mit schwach angesäuertem Wasser (1% H_2SO_4) aufgenommen und die wässerige Lösung in einen kleinen Scheidetrichter filtriert. Nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak wurden die Alkaloide 3 mal mit je 30 ccm eines Gemisches von 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Aether aus der wässerigen Lösung ausgeschüttelt, hierauf das Aether-Chloroform vollkommen abdestilliert, der Rückstand in einigen Tropfen Chloroform gelöst und mit 20 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure versetzt. Nach dem Verjagen des Chloroforms durch sehr gelindes Erwärmen und einen kräftigen Luftstrom mittelst eines Blasebalges, wurde die Flüssigkeit in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gebracht und die Bestimmung unter Anwendung von **Mayer**'schem Reagenz als Fällungsmittel, nach meiner Methode beendigt.

Die erschöpfte Droge wurde wie früher angegeben auf Alkaloide untersucht; man konnte keines nachweisen.

Da in dieser Methode weder starke Säuren, noch erhöhte Temperaturen angewendet werden und die Extraktion vollkommen ist, so ist man berechtigt die Methode als Vergleichsmethode anzunehmen.

Von allen anderen bequemeren, die Vergleichsmethode zu ersetzenden Methoden, hat nur Methode B der Vergleichsmethode am nächsten kommende Resultate geliefert.

Eine Bestimmung nach B wurde nun ausgeführt, indem man 10 g der zu einem sehr feinen Pulver verwandelten Wurzel mit 100 ccm modifizierter **Prollius**'scher Flüssigkeit 4 Stunden lang schüttelte und 25 ccm (= 2,5 g) der durch Absetzenlassen sich geklärten Flüssigkeit 3 mal mit je 20 ccm angesäuerten Wassers ausschüttelte. Nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak wurden nun die Alkaloide, durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm eines Gemisches von 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Aether aus der wässerigen Lösung entfernt. Der Aether wurde vollkommen abdestilliert, der Rückstand in etwas Chloroform gelöst und, nach Zusatz von 20 ccm $^1/_{40}$-Normal-Säure die Bestimmung genau so, wie in der Vergleichsmethode beendigt.

Methode	$^1/_{40}$-Normal-Säure verbraucht von 2,5 g Wurzel	Alkaloidgehalt als Emetin gerechnet[1])
Vergleichsmethode	11,5	2,92
B	10,2	2,59

Eine Bestimmung nach A hat nur 2,43 als Alkaloidgehalt ergeben.

Obwohl die Resultate der Bestimmung nach B niedriger als die der Vergleichsmethode sind, so sind sie doch die besten, die ich erhalten konnte. Nimmt man an, dass Methode B nur mit einer konstanten Fehlerquelle behaftet ist, so könnte man eine Korrektion anbringen.

---

[1]) Das Cephaelin wurde hier nicht in Betracht genommen.

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, wurde als Emetinfaktor für 1 ccm $^1/_{40}$-Normal-Säure 0,00635 gebraucht. Dieser Faktor ergiebt sich aus der Annahme, dass die Formel des Emetins $C_{30}H_{40}N_2O_5$ (Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 225, 461; 232, 466) sei, und dass die Salze des Emetins die folgende Zusammensetzung haben: B 2A, wo B für ein Molekül Emetin und A für ein Molekül einer einbasischen Säure steht. Da die Kunz'sche Formel nicht allgemein angenommen wird[1]), so wird man vielleicht den obigen Faktor abändern müssen. Da aber meine Absicht, nur ein Vergleich der Resultate verschiedener Methoden ist, so bleibt es gleich, was für ein Faktor genommen wird. Alles was man zu beweisen braucht, ist, dass meine allgemeine Alkaloidbestimmungsmethode auf Emetin anwendbar ist. Obwohl man diese Anwendbarkeit a priori annehmen konnte, weil dieses Alkaloid auch aus sehr verdünnten Lösungen durch das Mayer'sche wie auch Wagner'sche Reagens gefällt wird, so habe ich doch vorgezogen die Anwendbarkeit meiner Methode auf Emetin experimentell zu beweisen. Zu diesem Zwecke braucht man ebenfalls nicht die genaue Zusammensetzung des Emetins zu kennen. Nimmt man eine abgewogene Menge dieses Alkaloids und bestimmt nach meiner Methode, wie viel Säure diese Alkaloidmenge verbraucht, so kann man einen experimentellen Faktor für je 1 ccm der eingestellten Säure berechnen. Wägt man nun verschiedene Mengen desselben Alkaloids ab und bestimmt dieselben unter Anwendung des berechneten Faktors nach meiner Methode, als ob sie unbekannte Grössen wären, so kann man die Genauigkeit der Methode leicht einer Prüfung unterwerfen.

0,0926 g Emetin (Merck's) wurden in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen in 50 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit einem Ueberschuss von Mayer'schem Reagenz versetzt und dann auf 100 ccm verdünnt. Nach einigem Schütteln schied sich der Niederschlag ab und die darüberstehende Flüssigkeit wurde vollkommen klar. Nun wurde durch ein trockenes Filter filtriert und in 50 ccm des Filtrates die überschüssige Säure, unter Anwendung von demselben Indikator (Phenolphthaleïn) der zur Einstellung der Titerflüssigkeiten gedient hat, genau bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass die 0,0926 g Emetin genau 14 ccm der eingestellten Säure verbrauchten. Daraus ergiebt sich, dass 1 ccm $^1/_{40}$-Normal-Säure = 0,0066 g[2]) Emetin. Nun wurden zwei Proben desselben Alkaloids abgewogen und die

---

[1]) Lefort und Wurz. An. Chim. Phys. (5) 12, 247; Glenard ibid. 8, 233; Paul und Cowlay Pharm. J. (3) 24, 61.

[2]) Dass dieser Faktor nicht mit dem aus der Kunz'schen Formel sich ergebenden und von mir oben gebrauchten übereinstimmt, rührt vielleicht daher, dass das käufliche Alkaloid nicht vollkommen einheitlich ist.

Mengen, unter Anwendung dieses Faktors, nach meiner Methode wie eben beschrieben bestimmt. Die Uebereinstimmung ist sehr gut.

	$^1/_{40}$-Normal-Säure		Emetin	
	genommen	verbraucht	genommen	gefunden
1.	75 ccm	27,6 ccm	0,1829 g	0,1822 g
2.	30 „	16,4 „	0,1071 „	0,1082 „

2. Wertbestimmung des Schierlings.

Die Bestimmung des Alkaloidgehalts in den Früchten und Samen des *Conium maculatum* bietet besondere Schwierigkeiten dar. Nach meiner allgemeinen Methode lässt sich Coniin nicht bestimmen, weil es aus sehr verdünnten Lösungen seiner Salze durch das Mayer'sche wie auch durch das Wagner'sche Reagenz entweder garnicht gefällt wird oder der zuerst entstehende Niederschlag allmählich wieder verschwindet. Andererseits kann man das Alkaloid nicht in freiem Zustande zur Wägung bringen, weil es sogar bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Hat man also das Coniin durch die Ausschüttelungsmethode in ätherische Lösung gebracht, so muss man, um einen Verlust an Alkaloid zu verhindern, dasselbe zuerst in ein nicht flüchtiges Salz verwandeln und erst dann den Aether abdestillieren. Da aber das Coniin mit wechselnden aus der Pflanze stammenden Mengen Ammoniak behaftet ist, so muss noch eine Trennung des Coniins vom Ammoniak stattfinden.

Um alle diese Schwierigkeiten zu überwinden, habe ich die folgende Methode ausgearbeitet[1]). Die Genauigkeit derselben beabsichtige ich später durch Vergleich mit einer Vergleichsmethode, wie es im vorigen Beitrag beschrieben wurde, zu prüfen. Da die Methode aber mir sehr übereinstimmende Resultate geliefert hat, so möchte ich dieselbe hier beschreiben.

20 g des fein gepulverten Schierlings (Früchte oder Blätter) werden mit 200 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform kräftig umgeschüttelt, das Gemenge mit 10 ccm 10% Natronlauge versetzt und alsdann 4 Stunden lang geschüttelt. Von der durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeit werden nun 100 ccm abpipettiert, und nach Zusatz von 10 ccm 2%iger alkoholischer Oxalsäurelösung und Umrühren, die Flüssigkeit auf einem Wasserbade vollkommen abdestilliert. Um die letzten

---

[1]) Die Bestimmung des Coniins durch Umwandlung in dessen Hydrochlorid wurde schon von Lyons (Manual Pharm. Assaying 1886, 85) wie auch später von Cripps (Pharm. J. Trans. (3) 18, 13, 511), vorgeschlagen. Diese Methoden unterscheiden sich jedoch wesentlich von der hier beschriebenen.

Spuren zu entfernen, blase man einen starken Luftstrom in die noch warme Flasche mittelst eines Blasebalgs, wie derselbe beim Gebläsetisch gebraucht wird. Nun löse man den Rückstand in 10 ccm warmem absolutem Alkohol, filtriere die Lösung in ein niedriges weites Becherglas, wasche das Filter und das ungelöste Ammoniumoxalat mit etwas absolutem Alkohol nach und konzentriere die Lösung durch Verdampfen auf einem Wasserbade bis auf ca. 2 oder 3 ccm. Man setzt nun 10 ccm Wasser dem Becherglasinhalt zu und verdünnt das Ganze in einem kleinen Messkölbchen auf 25 ccm mit Wasser. Alsdann versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Talcum, schüttelt das Kölbchen kräftig um und filtriert durch ein kleines trockenes Filter. Von der filtrierten Flüssigkeit bringt man mittelst einer kleinen Pipette 12,5 ccm (= 5 g Droge) in einen Scheidetrichter und nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge (10%) schüttelt man die Alkaloide 3 mal mit je 25 ccm Petroleumäther (S. P. unter 60° C.; muss ohne Rückstand verdampfbar sein) aus. Die Petroleumätherlösung wird nun mit ca. 0,5 g gebrannter Magnesia ca. 10 Minuten lang geschüttelt, die krystallklare Flüssigkeit durch ein kleines mit Petroleumäther durchfeuchtetes und mit einem Uhrgläschen bedecktes Filter filtriert und das Filter wie auch das MgO einige Male mit Petroleumäther nachgewaschen. Nun setzt man 50 ccm einer gesättigten Lösung von gasförmiger Salzsäure in wasserfreiem Aether[1]) zu, mischt vorsichtig durch und destilliert zur Trockne. Die letzten Spuren Lösungsmittel wie auch Säuredämpfe werden durch Hineinblasen eines starken Luftstromes in die noch warme Flasche verjagt. Das Hydrochlorid verbleibt gewöhnlich fast schneeweiss und in prachtvollen Krystallen an den Wänden des Destillationskölbchens anhaftend. Nun versetzt man den Destillationsrückstand mit 25 ccm $^1/_{40}$-Normal-Silbernitratlösung und ca. 5 ccm 10%iger Salpetersäure, hält das Kölbchen in ein Wasserbad unter öfterem sanftem Umrühren, bis das AgCl sich vollkommen abgeschieden hat, lässt erkalten und verdünnt das Ganze auf 100 ccm. Man filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrats, nach Zusatz von ca. 5 ccm Eisenoxydalaunlösung, das überschüssige Silbernitrat mittelst $^1/_{40}$-Normal-Kaliumrhodanatlösung. Die Anzahl Kubikzentimeter von $^1/_{40}$-Normal-Silbernitratlösung, welche von den 5 g Schierling verbraucht wurden, mit 0,0635 multipliziert, giebt den Prozentgehalt der Alkaloide (als Coniin gerechnet) in der Droge.

---

[1]) Der Aether muss deshalb wasserfrei sein, damit die nach dem Abdestillieren des Aethers sich bei Wasseranwesenheit stark konzentrierende Säure nicht das Coniin angreife. Ausserdem wäre wässerige Säure schwer zu verjagen. Ist der Aether wasserhaltig, so ist die ätherische Lösung von HCl anfangs trübe; nach einiger Zeit setzt sich alles Wasser samt der meisten Salzsäure zu Boden und der darüber stehende Aether wird vollkommen klar, aber enthält nur wenig HCl. Giesst man den Aether von der wässerigen mit Salzsäure gesättigten Schicht sorgfältig ab und sättigt denselben wiederum mit HCl, so erhält man eine klare wasserfreie Lösung von HCl in Aether. Die Salzsäure erhält man am besten durch Zutropfenlassen der konzentrierten Säure des Handels zu konzentrierter H_2SO_4 und Waschen des Gases mit etwas H_2SO_4.

3. Wertbestimmung des Extractum Cinchonae fluidum.

Total-Alkaloidgehalt, wie auch Gehalt an ätherlöslichem Alkaloid.

Auf anderer Stelle[1]) habe ich eine Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der flüssigen Extrakte angegeben. Wie dort beschrieben, konnte man mittelst derselben nur den Totalalkaloidgehalt in *Extractum Cinchonae fluidum* bestimmen. Wünscht man aber nebst dem Gesamtgehalt auch den Gehalt an ätherlöslichem Alkaloid zu ermitteln, so kann man das Verfahren wie folgt abändern:

10 ccm des Extraktes werden in einem Messkölbchen mit angesäuertem (2 % H_2SO_4) Wasser genau auf 50 ccm verdünnt. Nach Zusatz von etwas Talkumpulver und Umschütteln filtriert man durch ein trockenes Filter und schüttelt die Alkaloide aus 50 ccm (= 5 ccm Extrakt) des Filtrats nach starker Alkalisierung mit Natronlauge 3 mal mit je 30 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform aus. Nach Durchschütteln der ätherischen Lösung mit etwas gebrannter Magnesia, wird die Flüssigkeit in ein leichtes tariertes Kölbchen filtriert und die gravimetrische Bestimmung der Gesamt-Alkaloide, wie auch die maſsanalytische des ätherlöslichen Anteils, genau so, wie es oben bei der Chinarinde angegeben ist, ausgeführt.

Da hier mit 5 ccm gearbeitet wird, so multipliziert man das erhaltene Gewicht mit 20; man wende $^1/_{20}$- oder $^1/_{10}$-Normal-Säure zur Aufnahme der ätherlöslichen Alkaloide an und nehme den entsprechenden zweisäurigen Faktor.

25. Februar 1901.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

40. Ueber die Natalaloë.

Von A. Tschirch und J. Klaveness.

(Eingegangen den 12. III. 1901.)

Die Natalaloë befindet sich jetzt nur in geringen Mengen im Handel, und ist unter allen Aloësorten die am wenigsten untersuchte.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, 340; Proceed. A. Ph. A. 1900, 125.

Verschiedene Autoren haben sich mit dem krystallisierenden Prinzip der Droge, dem Nataloin, eingehend beschäftigt, aber die Ansichten über die Formel desselben gehen noch weiter auseinander als diejenigen über die Formel der übrigen Aloine.

Untersuchungen über das Harz der Natalaloë liegen überhaupt nicht vor.

Das Nataloin wurde im Jahre 1871 von Flückiger isoliert und studiert, später haben Tilden, Treumann und Groenewold das Nataloin weiteren Untersuchungen unterworfen. Als die nachfolgende Untersuchung beinahe beendigt war, kam uns eine wertvolle Arbeit von Léger[1]) zu Gesicht. Derselbe hat aus Natalaloë 2 krystallisierende Körper isoliert: Nataloin und Homonataloin, dem ersteren giebt er die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, dem anderen die Formel $C_{15}H_{16}O_7$. Er macht darauf aufmerksam, dass die von ihm untersuchte Aloë besonders Homonataloin ($C_{15}H_{16}O_7$) enthielt.

Die Aloë, welche wir für unsere Untersuchungen gebrauchten, wurde uns freundlichst von Prof. Greenish in London besorgt. Die Farbe war eine dunkel-graubraune, ins grünliche spielend, im Splitter undurchscheinend. Sie gehört also zum Hepaticatypus.

Nataloin.

Bei der Darstellung des Nataloins verfuhren wir nach dem von Flückiger angegebenen Verfahren. Die gepulverte Aloë wurde einige Tage mit konzentriertem Alkohol maceriert, auf 1 kg Aloë 1 kg Alkohol. Dadurch wird das Harz gelöst, während die Hauptmenge des Aloins zurückbleibt. Das Aloin wurde auf einem Trichter mit durchbohrter Porzellanplatte gesammelt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die abfliessende Harzlösung wurde für die Harzuntersuchung gebraucht. Das Aloin reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 70%igem Alkohol. Die Ausbeute betrug 15—16% reines Aloin. Nach 6 bis 8maligem Umkrystallisieren fiel das Aloin als ein hellgelbes an Schwefelblumen erinnerndes Krystallpulver aus. Die am besten ausgebildeten Krystalle erhält man aus verdünnteren Lösungen und zwar wenn die Substanz noch nicht ganz rein ist. Es krystallisiert in doppeltbrechenden quadratischen Tafeln, parallel der Prismenfläche. Der Winkel von Pyramide zur Basis = 140°. Der Winkel von Prisma zur Pyramide = 135°. Einige grosse Krystalle, welche aus verdünnter Lösung hergestellt, aber nicht absolut rein waren, zeigten quadratische Pyramiden mit Basis.

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris 3. Serie, t. 23, S. 790. 1900.

Nachdem wir die Arbeit von Léger gesehen hatten, haben wir unsere Aufmerksamkeit auch darauf gerichtet das andere Aloin aufzufinden. Mit grösster Aufmerksamkeit wurden die verschiedenen Krystallisationen, von den ersten aus der Mutterlauge sich abscheidenden Krystallen bis zu den zuletzt erhaltenen, durchmustert, aber ohne Resultat, die Krystallform war bei den sämtlichen Krystallisationen dieselbe, bei einigen waren die Pyramiden besser entwickelt, bei anderen die Basis. Ein scharfer Schmelzpunkt war bei dem aus Alkohol krystallisierten Aloin nicht zu bekommen; wir fanden, wie es auch in der Litteratur angegeben ist, dass der Körper bei ca. 190° anfängt sich zu schwärzen und bei ca. 210° schmilzt. Die Krystalle aller Krystallisationen zeigten das gleiche Verhalten.

Das Nataloin krystallisiert ohne Krystallwasser. Groenewold giebt an, dass es mit einem oder ½ Molekül Krystallwasser krystallisiert. Er hat es im Wasserstoffstrom bei 110° erhitzt und fand, dass es bis zu 3,25% an Gewicht abnahm. Wir haben die Groenewold'schen Angaben nachgeprüft, und fanden bei verschiedenen Versuchen, dass Nataloin bei 110° im Wasserstoffstrom tagelang erhitzt bis zu 3,11, 3,29, 3,40% an Gewicht verliert. Dass hierbei aber eine Veränderung vor sich geht, scheint unzweifelhalft, die Farbe wird grau und der Glanz der Krystalle verschwindet, die Krystallform aber wird nicht verändert, und beim Stehen an der Luft während mehrerer Tage nimmt die Substanz nicht an Gewicht wieder zu. Wird es höher als bis 110° in Wasserstoffstrom erhitzt, so nimmt es noch mehr an Gewicht ab, bis es sich bei 155—160° zu schwärzen anfängt. Bemerkenswert aber ist, dass die Verbrennungsanalysen von dem in Wasserstoffstrom bei 110° getrockneten Aloin keine übereinstimmenden Resultate gaben.

Die Elementaranalyse des in Wasserstoffstrom bei 110° getrockneten Aloins ergab:

1. 0,1429 g Substanz verbrannte zu 0,3263 g CO_2 und 0,0794 g HO_2
2. 0,1932 „ „ „ „ 0,4408 „ „ „ 0,1109 „ „
3. 0,2702 „ „ „ „ 0,6114 „ „ „ 0,1518 „ „
4. 0,2340 „ „ „ „ 0,5275 „ „ „ 0,1390 „ „
5. 0,2286 „ „ „ „ 0,5168 „ „ „ 0,1352 „ „

Daraus ergiebt sich in Prozenten:

	1.	2.	3.	4.	5.
C =	62,67	62,23	61,71	61,48	61,66
H =	6,17	6,37	6,25	6,60	6,57

Die Elementaranalyse des in Vakuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage getrockneten Aloins ergab:

1.	0,2056 g Substanz	verbrannte zu	0,4512 g CO_2	und	0,1108 g H_2O
2.	0,210 „ „	„ „	0,4567 „ „	„	0,116 „ „
3.	0,315 „ „	„ „	0,6914 „ „	„	0,1712 „ „
4.	0,2138 „ „	„ „	0,4651 „ „	„	0,1075 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
C =	59,63	59,32	59,86	59,32	59,53
H =	5,98	6,13	6,00	5,59	5,92.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}O_7 \cdot C_{34}H_{38}O_{15} \cdot C_{25}H_{28}O_{11}$:

C =	59,62	59,47	59,52
H =	5,59	5,54	5,55.

Flückiger stellte die Formel $C_{34}H_{38}O_{15}$ auf, Tilden formuliert $C_{25}H_{28}O_{11}$, Groenewold $C_{24}H_{26}O_{10}$, Rochleder $C_{16}H_{18}O_7$ und Léger ebenfalls $C_{16}H_{18}O_7$. Wir formulieren auch $C_{16}H_{18}O_7$.

Weiter oben haben wir erwähnt, dass es uns nicht möglich war bei dem aus Alkohol krystallisierten Nataloin einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Krystallisiert man jedoch das Nataloin zuerst aus Eisessig und dann aus Alkohol, so erhält man es in prachtvoll ausgebildeten Nadeln, die scharf bei 202—204° schmelzen. Die alkoholische Lösung eines so gereinigten Präparates kann monatelang stehen ohne sich zu röten.

Die Elementaranalyse dieses Nataloins ergab ungefähr die gleichen Zahlen wie oben.

0,2136 g Substanz gaben 0,4636 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_7$:
C = 59,20	59,62
H = 5,91	5,59.

Groenewold fand in dem Nataloin eine Methoxylgruppe. Er hat 2 Bestimmungen nach Zeisel gemacht und fand 6,59% und 7,45% Methoxyl, welche so ziemlich mit der Formel $C_{23}H_{28}(OCH_3)O_9$ stimmen, diese verlangt nämlich 6,54% Methoxyl. Wir haben die Analysen nachgeprüft und die Bestimmung der Methoxylgruppe nach der Methode von Zeisel ausgeführt.

1. 0,255 g Nataloin gaben 0,169 g Jodsilber
2. 0,2524 „ „ „ 0,178 „ „

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{15}H_{15}(CH_3O)O_6$:
8,83	9,26	9,33% Methoxyl.

Das Molekül enthält also eine Methoxylgruppe.

Nataloin ist beinahe unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löst sich ziemlich leicht in 70% Alkohol, Pyridin und warmer Essigsäure, gleichfalls löst es sich leicht in kaustischen Alkalien und Ammoniak und auch in kohlensauren Alkalien. Diese Lösungen werden beim Stehen oder Erwärmen dunkler, frisch bereitet haben sie eine rein gelbe Farbe. Nataloin reduziert ammoniakalische Silberlösung leicht in der Hitze. In konzentrierter H_2SO_4 löst sich Nataloin mit roter Farbe. Eine alkoholische Lösung des Aloins nimmt nach und nach schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine rote Farbe an, wahrscheinlich infolge von Oxydation. Löst man das Aloin in starkem Ammoniak auf und neutralisiert rasch mit konzentrierter HCl, so scheidet sich ein harzartiger, granatroter Körper aus, welcher verwandt mit dem von Schaer aus Barbaloin dargestellten Aloinrot zu sein scheint.

Das Nataloin giebt die Borntraeger'sche und die Klunge'schen Reaktionen nicht, weder die Halogenidreaktion noch die Cyanreaktion. Mit Kupfersulfatlösung giebt Nataloin dieselbe kanariengelbe Färbung wie die übrigen Aloine. Mit einem Körnchen Jodsäure erhitzt oxydieren sich Nataloinlösungen sofort unter intensiver Rotfärbung. Nataloinlösungen zeigen keine grüne Fluorescenz, wenn man sie mit Borax sättigt, sie färben sich hiermit rot bei längerem Stehen. Eine nicht zu verdünnte alkoholische Nataloinlösung färbt sich mit Piperidin gelb, welche Farbe nach einiger Zeit bei Umschütteln in Orange übergeht. Versetzt man eine Lösung von Nataloin in Natronlauge mit einem Kryställchen Ammoniumpersulfat, so nimmt sie Violettfärbung an, wird diese Lösung mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so giebt der Aether mit Ammoniak keine Emodinreaktion, wie dies bei dem Cap- und Ugandaaloin der Fall ist. Setzt man zu einer Lösung des Nataloins in konzentrierter H_2SO_4 ein Körnchen Kaliumbichromat, so entsteht eine grüne Färbung, dieselbe Färbung entsteht auch, wenn man über eine Lösung in konzentrierter H_2SO_4, einen mit rauchender HNO_3 befeuchteten Glasstab hält (Histedt'sche Reaktion). Brom und Jod oxydieren eine alkoholische Nataloinlösung unter intensiver Rotfärbung.

Durch Oxydation mit Salpetersäure zersetzt sich das Nataloin sofort unter heftigem Aufbrausen, und nach Abdestillieren der Säure konnte leicht Oxalsäure und Pikrinsäure nachgewiesen werden, Chrysaminsäure dagegen war nicht gebildet worden. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch färbt sich die Lösung grün und schäumt ein wenig auf, aber beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser blieb alles in Lösung, aus welcher Aether beinahe nichts aufnahm. Nach Abdestillieren des Aethers roch der Rückstand nach Fettsäuren.

Versuche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Verbindungen darzustellen verliefen negativ.

Acetylierung des Nataloins: Das Nataloin lässt sich mit Leichtigkeit durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetylieren. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert zunächst ein Körper in farblosen, quadratischen Prismen, während die Hauptmenge nach Verdunsten des Alkohols als eine gelbliche harzartige Masse zurückbleibt. Tilden hält das farblose krystallinische Acetylierungsprodukt für ein Hexaacetylnataloin. Der Körper enthielt in der That den Acetylrest (nachgewiesen durch Alkohol und H_2SO_4). Unsere Analysen stimmen aber nicht auf die Formel eines Acetylderivates des Nataloins. Möglich scheint es zu sein, dass das Nataloin beim Acetylieren teilweis in ein Kondensationsprodukt übergegangen ist, welches alsdann acetyliert wurde. Dass der Körper ganz farblos ist und dass der Schmelzpunkt höher liegt als derjenige des Nataloins deutet darauf hin. Er schmilzt bei ca. 240° (nach Groenewold bei 250°—255°) unter Zersetzung nud löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit rein gelber Farbe.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

1. 0,1942 g Substanz gaben 0,4324 g CO_2 und 0,1096 g H_2O
2. 0,2521 „ „ „ 0,5593 „ „ „ 0,136 „ „

Gefunden:

	1.	2.
C =	60,72	60,51 %
H =	6,27	6,04 „

Es lag nun nahe anzunehmen, dass der amorphe gelbe Rückstand das Acetylderivat des Nataloins enthalte. Wir lösten ihn in Eisessig und gossen die Lösung in viel destilliertes Wasser ein, dabei fiel der Körper als ein flockiger, gelbweisser Niederschlag aus, welcher durch mehrmaliges Auswaschen leicht zu reinigen war. Beim Trocknen wurde die Substanz als ein schön gelber Körper erhalten. Derselbe war amorph, gab mit H_2SO_4 und Alkohol Essigätherreaktion, sowie auch die Kakodylreaktion, enthielt also den Acetylrest. Er löst sich in conc. H_2SO_4 mit schön grüner Farbe auf. Eine Lösung desselben in verdünntem Alkohol fluoresciert prachtvoll blau, diese Fluorescenz zeigte das oben beschriebene farblose Acetylierungsprodukt nicht.

Die Analysen ergaben:

1. 0,1888 g Substanz gaben 0,4058 g CO_2 und 0,0952 g H_2O
2. 0,2170 „ „ „ 0,466 „ „ „ 0,1035 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{16}H_{18}(CH_3CO)_5O_7$:
C =	58,61	58,57	58,59	58,64 %
H =	5,60	5,58	5,59	5,26 „

Es war also ein Pentaacetylderivat entstanden. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 125°—126°, er schmilzt ohne Zersetzung zu einer rotgelben Flüssigkeit. Er war aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten.

Benzoylierung des Nataloins: Benzoylchlorid wirkt sowohl in alkalischer Lösung als in Pyridinlösung substituierend auf das Nataloin ein. Lässt man Benzoylchlorid im Ueberschuss auf eine Pyridinlösung des Nataloins einwirken, so scheidet sich beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser eine weiche, gelbe Schmiere aus, welche durch Waschen mit HCl haltigem Wasser härter wird. Nach mehrmaligem Ausscheiden aus Alkohol bekommt man es als ein amorphes, gelbliches Pulver, welches beim Erhitzen in einem Reagenzglase Benzoesäure abgiebt. Léger hat 2 Benzoylderivate, ein Tri- und ein Tetra-Benzoylnataloin dargestellt, beide waren amorph. Unsere Analysen stimmen am besten auf ein Pentabenzoylderivat. Es schmolz bei 168°.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1848 g Substanz gaben 0,4913 g CO_2 und 0,0832 g H_2O
2. 0,120 „ „ „ 0,3202 „ „ „ 0,0527 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{16}H_{18}(C_6H_5CO)_5O_7$:
C =	72,50	72,77	72,63	72,68 %
H =	5,00	4,88	4,94	4,52 „

Sowohl beim Acetylieren als bei der Benzoylierung ist also ein Pentaderivat gebildet worden. Das Nataloin enthält also 5 OH-Gruppen, und da in ihm eine Methoxylgruppe nachgewiesen worden war, kann man seine Formel schreiben: $C_{15}H_{10}O\,(OH)_5(OCH_3)$.

Einwirkung von Salzsäure. Oesterle[1]) hat durch Einwirken von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung des Barbaloins Emodin erhalten. Zu einer Lösung von 5 g Nataloin in 150 cm³ 96%igem Alkohol fügten wir 10 cm³ konzentrierte Salzsäure und kochten die Mischung 24 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung wurde nach und nach dunkelrot gefärbt und nach 24 Stunden braunrot. Die filtrierte Flüssigkeit wurde beiseite gestellt, und es schied sich dann, neben viel unverändertem Aloin, auch ein schwarzer, nigrinartiger Körper ab, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100°, zwischen Uhrgläsern erhitzt ein Sublimat von feinen, kleinen Nadeln lieferte. Das Sublimationsprodukt löste sich in Aether leicht, schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak, so färbt sich dasselbe prachtvoll kirschrot, welche Reaktion für die Oxymethylanthrachinone charakteristisch ist. Wahrscheinlich hat sich also ein Emodin gebildet. Die Ausbeute war aber so gering, dass keine Analysen ausgeführt werden konnten.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 81.

Das Nataloinrot, das Harz der Natalaloë und das Nataloresinotannol.

Tschirch und Pedersen[1]) haben nachgewiesen, dass das Harz der Barbadosaloë als Zimmtsäureester des Aloresinotannols aufzufassen ist.

Wir stellten uns das Reinharz in ähnlicher Weise wie Pedersen dar. Die alkoholische Harzlösung von der Nataloindarstellung herrührend (s. oben) wurde zur Hälfte abdestilliert und durch mehrmaliges Fällen mit angesäuertem Wasser gereinigt. Die Fällung wurde solange fortgesetzt bis die Fällungsflüssigkeit farblos ablief. Die wässerige Fällungsflüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert und auf dem Wasserbade unter Umrühren eingedampft. Die Flüssigkeit wurde jedesmal intensiv rot gefärbt und aus der stark eingedampften Lösung schied sich ein harzartiger Körper von prachtvoll granatroter Farbe aus. Man kann sich (vergl. oben unter Nataloin) die Sache vielleicht so denken, dass das in Lösung gegangene Aloin, sich oxydiert hat, und dass der Körper als ein Oxydationsprodukt des Nataloins zu betrachten ist. Es löst sich in warmem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Durch Extrahieren mit Chloroform am Rückflusskühler und Eindampfen des Chloroformextraktes, erhält man den Körper als eine violettrote, harzartige Substanz, welche als Nataloinrot bezeichnet werden kann. Das Nataloinrot ist leicht löslich in Alkohol, Ammoniak und Alkalien, wenig in Aether und Chloroform und gar nicht in Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Auch löst es sich leicht in wässeriger Chloralhydratlösung, in welcher Lösung die schöne rote Farbe sich besonders geltend macht. Eine wässerige Lösung desselben kann tagelang stehen, ohne dass die Farbe merkbar an Intensität abnimmt, fügt man zu dieser Lösung reduzierende Substanzen wie Pyrogallol oder Natriumsubsulfurosum so geht schliesslich die Farbe nach tagelangem Stehen in eine gelbliche über.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 200. Vergl. auch die Bemerkungen in Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Bornträger, 1900.

Das Reinharz von Natalaloë zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und hatte dasselbe Aussehen wie dasjenige von Barbadosaloë. Bei der Verseifung mit 2%iger Kalikarbonatlösung unter Durchleiten von Wasserdampf, geht ins Destillat ein aromatisch riechender Körper über, und das Destillat giebt mit Jod und Kalilauge die Jodoformreaktion. Die Verseifung wurde wochenlang fortgesetzt, die Verseifungsflüssigkeit aber täglich oder später nach mehreren Tagen mit H_2SO_4 zerlegt, wobei das Nataloresinotannol ausfiel. Dasselbe wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Auf diese Weise bekommt man es schliesslich aschefrei. Das Nataloresinotannol bildet nach dem Trocknen ein braunes Pulver, es gab dieselben Reaktionen und verhält sich den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber wie das Resinotannol von Barbadosaloë. Die alkoholische Lösung des Nataloresinotannols gab mit Eisenchloridlösung einen schwarzbraunen, mit Kaliumpyrochromat einen braungelben und mit Bleiacetat einen braunen Niederschlag. In derselben Lösung giebt konzentrierte alkoholische Kalihydratlösung einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich bei Zusatz von Wasser wieder löst.

Bei 100° getrocknetes Nataloresinotannol gab in Sauerstoffstrom verbrannt folgende Analysenzahlen:

1. 0,2077 g Substanz gaben 0,490 g CO_2 und 0,1062 g H_2O
2. 0,1984 „ „ „ 0,4702 „ „ „ 0,1031 „ „
3. 0,2214 „ „ „ 0,5208 „ „ „ 0,1144 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel:	$C_{22}H_{22}O_8$:
C =	64,34	64,63	64,15	64,37 %	64,07 %
H =	5,68	5,76	5,74	5,72 „	5,30 „

Die mit H_2SO_4 gefällte Verseifungsflüssigkeit, wurde mit Aether geschüttelt. Beim Abdestillieren hinterliess der Aether einen Rückstand, welcher stark nach Fettsäuren roch. Der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und einigen Tropfen Alkohol und Behandeln mit Tierkohle erhielten wir einen in langen seideglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper. Er schmolz scharf bei 206° und eine Lösung desselben gab mit Eisenchlorid eine dunkel goldbraune Färbung.

Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

1. 0,1828 g gaben 0,4412 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.
2. 0,2133 „ „ 0,5142 „ „ „ 0,098 „ „

	In Prozenten:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_4OH\,CH\,CH\,COOH$:
C =	65,82	65,74	65,85 %
H =	5,14	5,10	4,87 „

Der Körper war demnach Parakumarsäure. Man darf hieraus schliessen, dass das Harz der Natalaloë ein Parakumarsäureester des Nataloresinotannols ist.

Benzoylierung des Nataloresinotannols. In alkalischer Lösung lässt sich Nataloresinotannol leicht benzoylieren. Das Benzoylderivat ist im Gegensatze zu dem Nataloresinotannol in Chloroform leicht löslich, und wird gereinigt durch Eingiessen der Chloroformlösung in conc. Alkohol. Dadurch fällt das Benzoylderivat als ein voluminöses hellbraunes Pulver aus. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Nataloresinotannol und Benzoesäure gespalten.

Die Verbrennungsanalysen des Benzoylderivates ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1697 g Substanz gaben 0,4474 g CO_2 und 0,0735 g H_2O
2. 0,1621 „ „ „ 0,4265 „ „ „ 0,0675 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{22}H_{18}(C_6H_5CO)_4O_8$:
C =	71,90	71,76	71,83	72,28 %
H =	4,81	4,62	4,71	4,58 „

Die Analysen stimmen am besten auf ein Tetrabenzoylderivat, und besitzt demnach das Nataloresinotannol wenigstens 4 OH-Gruppen. Man kann also seine Formel schreiben: $C_{22}H_{18}O_4(OH)_4$.

Durch Oxydation mit Salpetersäure lieferte das Nataloresinotannol Kohlensäure, und in dem Rückstand konnte Oxalsäure und Pikrinsäure nachgewiesen werden.

Die Kalischmelze des Nataloresinotannols lieferte ausser reichlichen Mengen Kohlensäure, auch Fettsäuren und Phloroglucin. Phloroglucin wurde nachgewiesen durch die Fichtenspanreaktion. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

41. Ueber die Ugandaaloë.

Von **A. Tschirch** und **J. Klaveness**.

(Eingegangen am 12. III. 1901.)

Als neue Handelssorte wurde im letzten Jahre in London die Ugandaaloë an den Markt gebracht. Sie gehört zum Capaloëtypus. Ein Teil kommt im Handel in kleinen Körnern oder Stücken (Chips), ein anderer in Backsteinform (Bricks) unter dem Namen „Crownaloë“ vor. Beide sind in ihrem Verhalten ganz ähnlich.

Die Farbe ist eine gelbbraune, Splitter sind durchscheinend und im reflektierten Lichte goldglänzend. Sie gehört also zu den Lucida-Sorten. Das Pulver ist orangegelb. Unter dem Mikroskop zeigen sich keine Krystalle. Der Geruch ist eigentümlich, nicht unangenehm, er macht sich speziell bemerkbar, wenn man das Pulver mit Wasser oder besser mit Alkalien befeuchtet.

Als wir unsere Arbeit begannen, war noch nichts über Ugandaaloë veröffentlicht, später haben W. A. H. **Naylor** und J. J. **Bryant**[1]) dieselbe untersucht und nach **Schaefer's Methode**[2]) ein Aloin daraus dargestellt, aber nicht analysiert. Neuerdings hat auch J. H. **Evans**[3]) Untersuchungen über Ugandaaloë veröffentlicht. Der Letztere charakterisiert sie folgendermaſsen: „The chief characteristics of these aloes were: first, the light colour of the powder; second, their solubility in water; and third, the absence of aloin.

Es lag nahe, anzunehmen, dass der Geruch der Ugandaaloë von einem ätherischen Oel herstammte. Eine Lösung von 100 g Aloë in 500 g 1 % iger Kalikarbonatlösung wurde mit heissem Wasserdampf destilliert. Das wässerige Destillat, in welchem kleine Oeltröpfchen herumschwammen, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der abgetrennte Aether wurde vorsichtig abdestilliert. In dem Kolben blieben einige Tropfen eines angenehm nach Rosen oder Melisse riechenden Oeles zurück. Das Oel hatte eine hellgelbe Farbe und erstarrte in der Kälte.

---

[1]) Pharmaceutical Journal, April 1, 1899.

[2]) Yearbook of Pharmacy 1898, S. 178.

[3]) Pharmaceutical Journal, November 24, 1900.

Ugandaaloin.

So leicht die Darstellung des Nataloins gelang, so schwierig war es anfangs das Ugandaaloin zu bekommen. Die verschiedensten Darstellungsmethoden wurden versucht.

200 g Ugandaaloë (in Pulver) wurde mit 1000 cm^3 2 %iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, die Flüssigkeit abfiltriert und auf genau 240 g im Vakuum abdestilliert. Nach einer Woche beginnt die Krystallisation, die völlige Abscheidung aber erst nach Monaten. Auch ist es schwierig, die Krystalle von der Schmiere zu trennen.

Ein anderer Versuch wurde in folgender Weise angestellt: 1 kg Aloë wurde in 2 kg Aceton gelöst, die filtrierte Lösung dann mit Aether versetzt, um das Harz auszufällen. Die vom Harz abfiltrierte Aceton-Aetherlösung bringt man durch Abdestillieren zur Sirupkonsistenz und stellt dann in einem nur mit Fliesspapier bedeckten Glase zur Krystallisation. Nach einiger Zeit fängt die Krystallisation an, die völlige Abscheidung dauert lange. Die Krystalle können leicht abgesaugt werden, wenn man die krystallinische Masse vor dem Absaugen mit einer Mischung von vier Teilen Aether und einem Teil Aceton schnell durchmischt. Nach 3—4 maligem Umkrystallisieren aus konzentriertem Alkohol sind die Krystalle völlig analysenrein.

Als die beste Methode zur Darstellung des Ugandaaloins hat sich aber die erwiesen, deren sich Léger[1]) beim Capaloin mit so grossem Erfolge bediente.

500 g Ugandaaloë werden mit 500 cm^3 Methylalkohol 2—3 Tage maceriert. Man erhitzt dann auf 50°—60° und fügt allmählich $2\,^3/_4$ Liter trockenes Chloroform hinzu. Die Mischung wird kräftig durchgeschüttelt und 24 Stunden in einem Scheidetrichter sich selbst überlassen. Sie hat sich alsdann in 2 Schichten getrennt, eine obere dunklere Schicht und eine untere Schicht von hellerer Farbe. Man lässt die untere Schicht ab und destilliert die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, das abdestillierte Chloroformgemisch wird dann wieder mit dem ungelöst gebliebenen Anteile geschüttelt. Diese Behandlung wird noch ein drittes Mal wiederholt. Die in dem Kolben zurückgebliebene klebrige, bräunliche Masse wird mit Hilfe einer Mischung von gleichen Teilen trockenen Chloroformes und absoluten Alkohols zur Sirupkonsistenz gebracht. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Mutterlauge wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das Ugandaaloin als einen schönen, gelben Körper, krystallisierend in doppeltbrechenden Prismen mit Pyramide.

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris, 3. série, t. 23, pag. 793, 1900.

Das Ugandaaloin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin, Essigsäure, Mineralsäuren, verdünnten Alkalien und Ammoniak, ja sogar in Glyzerin. Unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die Ausbeute des Aloins bei diese Methode beträgt 5—6%. Es schmilzt glatt bei 138°—139° zu einer durchsichtigen, gelblichen, glasartigen Masse. Es reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Es giebt nicht die Klunge'schen Reaktionen mit Kupfersulfat und Chlornatrium, auch nicht die mit Kupfersulfat und Cyanwasserstoff. Kupfersulfat erzeugt in einer wässerigen Lösung eine kanariengelbe Farbe. In conc. H_2SO_4 löst sich das Aloin mit hellgelber Farbe, fügt man ein Körnchen Kaliumbichromat hinzu, so geht die Farbe in eine dunkelgrüne über. Eine wässerige Lösung des Aloins wird durch Wasserstoffsuperoxyd und sauerstoffübertragende Mittel, z. B. Platinmohr, rot gefärbt. Bemerkenswert ist auch, dass das Ugandaaloin sich in Salpetersäure in der Kälte mit gelber Farbe löst, erst beim Erhitzen färbt die Lösung sich rot. Fügt man zu einer Lösung von Ugandaaloin in Natronlauge ein Kryställchen Ammoniumpersulfat, so wird die Lösung orange, welche Farbe beim Stehen an der Luft immer intensiver wird. Säuert man dann die Lösung an und schüttelt mit Aether aus, so giebt der Aether Emodinreaktion mit Ammoniak. Eine wässerige Lösung des Ugandaaloins wird gelb mit Piperidin, mit Jodsäure erhitzt giebt sie eine orangegelbe Farbe. Die empfindlichste Aloinreaktion scheint aber die Schonteten'sche zu sein: „Sättigt man Aloinlösungen mit Borax, so zeigen sie nach 20—25 Minuten eine intensive grüne Fluorescenz.“ Diese Reaktion giebt das Nataloin nicht, dagegen tritt sie bei dem Ugandaaloin aufs prächtigste ein. Bei einer wässerigen Lösung von Ugandaaloin 1—200,000 ist die Fluorescenz auch nach längerem Stehen noch deutlich sichtbar.

Aus Alkohol krystallisiert das Ugandaaloin mit einem Mol. Krystallwasser.

Die Verbrennungsanalysen des bei 100° getrockneten Aloins gaben folgende Zahlen:

1. 0,1524 g gaben 0,335 g CO_2 und 0,0769 g H_2O
2. 0,1232 „ „ 0,2694 „ „ „ 0,0595 „ „
3. 0,1860 „ „ 0,4076 „ „ „ 0,0914 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	3.	Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_7$:
C =	59,95	59,64	59,77	59,78 %	60,00 %
H =	5,60	5,36	5,45	5,47 „	5,00 „

Die Molekulargewichtsbestimmung der Ugandaaloins wurde nach der Siedepunktsmethode in dem Beckmann'schen Apparat vorgenommen. Die Resultate sind folgende:

Lösungsmittel: Aceton. Siedepunkt 56°.
(Konstante Erhöhung für 100 g Aceton = 16,7.)

Versuch No.	Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Molekulargewicht
I.	30,7642	0,0624	0,01	338,7
II.	30,7642	0,1884	0,025	408
III.	30,7642	0,2452	0,035	380,3
IV.	30,7642	0,3014	0,045	363

Molekulargewicht berechnet für die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ = 320.

Benzoylierung des Ugandaaloins. Zu einer Lösung von 2 g Ugandaaloin in 10 cm³ Pyridin wurden nach und nach 3 g Benzoylchlorid hinzufügt. Nach 2—3 Stunden wird das Reaktionsgemisch in 100 cm³ Wasser gegossen und mit HCl haltigem Wasser gewaschen. Eine völlige Reinigung der klebrigen Masse war jedoch nicht zu erzielen. Sie wurde daher in Aether-Alkohol aufgelöst und die Lösung in HCl haltiges Wasser eingegossen. Dabei fiel das Produkt in Form gelber Flocken aus, welche durch Dekantieren völlig gereinigt werden konnten. Nach Absaugen und Trocknen bildete es ein hellgelbes Pulver, welches trotz vielfacher Versuche nicht in Krystallform gebracht werden konnte. Beim Erhitzen in einem trockenen Reagensglase zersetzte es sich unter Abspaltung von Benzoesäure. Der Körper schmilzt bei 107°—108° zu einer hellgelben Flüssigkeit und löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe.

Die Analysen ergaben:

1. 0,1634 g Subst. gaben 0,4082 g CO_2 und 0,071 g H_2O
2. 0,1961 „ „ „ 0,4897 „ „ „ 0,083 „ „

In Prozenten: 1.	2.	Berechnet für $C_{16}H_{14}(C_6H_5CO)_2O_7$
C = 68,13	68,10	68,18 %
H = 4,83	4,70	4,54 „

Das Ugandaaloin besitzt also mindestens 2 OH-Gruppen.

Die Bestimmung von Methoxyl in Ugandaaloin (nach Zeisel) gab das interessante Resultat, dass auch hier eine Methoxylgruppe vorhanden ist.

1. 0,2548 g Ugandaaloin gaben 0,193 g Jodsilber = 9,99 % Methoxyl
2. 0,2418 „ „ „ 0,1688 „ „ = 9,20 „ „

Berechnet für $C_{15}H_{13}(CH_3O)O_6$ = 9,68 % Methoxyl.

Man kann also dem Ugandaaloin die Formel geben: $C_{15}H_{11}(OH)_2(OCH_3)O_4$.

Behandlung mit Salzsäure. Eine Lösung von 5 g Ugandaaloin in 100 cm^3 conc. Alkohol und 10 cm^3 conc. HCl wurde 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dunkler, wird aber nicht rot. Beim Stehen in der Kälte schied sich viel unverändertes Aloin aus, auch ein schwarzes Pulver setzte sich auf dem Boden des Gefässes ab. Wir haben diesen schwarzen Körper nicht näher untersucht, wahrscheinlich ist er verwandt mit dem von **Tschirch** und **Pedersen** aus Barbadosaloin erhaltenen Alonigrin. In der Flüssigkeit konnte Emodin nicht nachgewiesen werden. Auch vierundzwanzigstündiges Kochen des Reaktionsgemisches ergab kein anderes Resultat.

Das Ugandaaloin lieferte bei der Oxydation mit HNO_3: **Chrysaminsäure, Pikrinsäure** und **Oxalsäure.** Brom wirkt auf das Ugandaaloin substituierend ein. Wenn man zu einer wässerigen Lösung des Aloins Bromwasser hinzufügt, so wird das Brom absorbiert (ohne die Lösung rot zu färben), und es entsteht durch Ueberschuss von Brom ein gelber Niederschlag von **Bromaloin,** welches am besten durch 60%igen Alkohol in krystallinischen Zustand gebracht werden kann.

Nach der von **Tilden**[1]) für Barbaloin angegebenen Methode erhält man auch ein **Chlorderivat** des Ugandaaloins. In einer Lösung des Aloins in konzentrierter HCl fügt man gepulvertes Kaliumchlorat nach und nach hinzu, die Lösung wird dadurch stark rot gefärbt, die Farbe geht aber bald in Orange über. Beim Stehen scheiden sich Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden können und dann prachtvolle Krystalle liefern.

Nach diesen Untersuchungen und Reaktionen ist man bereits berechtigt anzunehmen, dass das Aloin von Ugandaaloë identisch ist mit dem Capaloin der Capaloe.

Vergleich von Ugandaaloin mit Capaloin.

Ein Beleg dafür, dass das Ugandaaloin mit dem Capaloin identisch ist lieferte die **Untersuchung des Capaloins.** Das Capaloin wurde dargestellt in derselben Weise wie das Ugandaaloin. 500 g Capaloë wurden mit 500 cm^3 Methylalkohol 2—3 Tage maceriert, dann die filtrierte Lösung auf 50°—60° erhitzt und allmählich 2$^3/_4$ Liter trockenes Chloroform hinzugefügt. Die Mischung wurde kräftig durchgeschüttelt und 24 Stunden in einem Scheidetrichter sich selbst überlassen. Sie hatte sich alsdann in 2 Schichten getrennt, eine obere dunklere Schicht und eine untere von hellerer Farbe. Die untere Schicht wurde abgelassen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestilliert, das abdestillierte Chloroformgemisch wurde dann wieder mit dem ungelöst gebliebenen Anteile geschüttelt. Diese Behandlung wurde ein drittes Mal wiederholt. Die in dem Kolben zurückgebliebene klebrige Masse wurde mit Hilfe einer Mischung von gleichen Teilen trockenen Chloroforms und absoluten Alkohols zur Sirupkonsistenz gebracht. Nach einigen Tagen erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Mutterlauge wurde abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das Capaloin als einen schönen, gelben Körper, in langen Nadeln krystallisierend.

---

[1]) Chem. Soc. 1872, S. 204.

Das Capaloin zeichnet sich, wenn rein, durch sein grosses Krystallisationsvermögen aus, was um so überraschender ist, als die Capaloë gewöhnlich für ganz amorph gehalten wurde. Es liegen allerdings schon einige frühere Angaben über krystallisiertes Capaloin vor, so von Treumann, Tschirch, Stoeder und Léger, aber erst durch Anwendung der Légerschen Chloroformmethode ist die Darstellung reinen Capaloins so leicht geworden, dass sie sogar als Uebungsaufgabe für Studierende im pharmazeutischen Laboratorium benutzt werden kann. Capaloin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin, Essigsäure, Mineralsäuren, verdünnten Alkalien und Ammoniak. Unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Es schmilzt glatt bei 138°—139°. Es reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Es giebt weder die Klunge'sche Halogenidreaktion, noch die Klunge'sche Cyanreaktion. Auch sonst giebt das Capaloin dieselben Reaktionen wie das Ugandaaloin, besonders schön die Schonteten'sche Reaktion bereits in einer Lösung 1 auf 200000.

Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,177 g Capaloin gaben 0,3869 g CO_2 und 0,090 g H_2O
2. 0,1959 „ „ „ 0,4292 „ „ „ 0,0968 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_7$:
C =	59,62	59,84	59,73	60,00 %
H =	5,64	5,49	5,56	5,00 „

Zum Vergleiche geben wir eine Uebersicht über die früheren Analysen des Capaloins. Treumann[1]) fand als Mittel für zwei Analysen 59,422 % C und 6,127 % H. Stoeders[2]) Analysen gaben

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

[2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 33—36. Febr. Amsterdam.

57,6 und 57,8% C und 5,4 und 5,3% H. Léger[1]) fand 60,15 und 59,86% C; 5,42 und 5,72% H.

Wir glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, dass nur Léger ein reines Capaloin in Händen hatte.

Von Interesse schien es zu sein zu ermitteln, ob in dem Capaloin Methoxylgruppen vorhanden seien. Die Analysen wurden nach Zeisel ausgeführt und lieferten das Resultat, dass auch hier, wie beim Nataloin und Ugandaaloin, eine Methoxylgruppe vorhanden ist.

0,2528 g Capaloin gaben 0,182 g Jodsilber = 9,5 % Methoxyl. Berechnet für $C_{15}H_{18}(CH_3O)O_6$ = 9,68 % Methoxyl.

Das Harz der Ugandaaloë.

Das aus der Acetonlösung der Ugandaaloë durch Aether ausgefällte Harz wurde für die Harzuntersuchungen verwendet. Das Reinharz wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie bei der Natalaloë angegeben. Das bei der Verseifung mit Kalikarbonatlösung unter Durchleiten von Wasserdampf erhaltene Aloresinotannol gab im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Zahlen:

1. 0,2224 g Substanz gaben 0,5198 g CO_2 und 0,1094 g H_2O
2. 0,1946 „ „ „ 0,4576 „ „ „ 0,0968 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	Mittel.	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_8$:
C =	63,74	64,13	63,93	64,07 %
H =	5,46	5,52	5,49	5,30 „

Eine alkoholische Lösung des Ugandaaloresinotannols gab mit Eisenchloridlösung einen schwarzbraunen, mit Kaliumpyrochromat einen braungelben und mit Bleiacetat einen braunen Niederschlag. In derselben Lösung gab konzentrierte alkoholische Kalihydratlösung einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich bei Zusatz von Wasser wieder löste. Nach diesen Reaktionen darf man wohl annehmen, dass das Ugandaresinotannol mit dem Resinotannol der Natalaloë identisch oder nahe verwandt ist, auch dieselbe Formel kann man nach den Analysen für diese beiden Resinotannole aufstellen, nämlich die Formel $C_{22}H_{22}O_8$.

Die mit Schwefelsäure gefällte Verseifungsflüssigkeit gab nach Abfiltrieren des Harzalkohols an Aether einen Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Kochen mit Tierkohle in seideglänzenden langen Nadeln erhalten wurde. Mit Eisenchlorid giebt der Körper eine dunkel goldbraune Färbung.

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris 3. Série, t. 23, pag. 794, 1900.

Die Analyse stimmte auf Paracumarsäure, sie ergab:

0,310 g Substanz gaben 0,7478 g CO_2 und 0,1404 g H_2O = 65,79 % C und 5,03 % H.

Berechnet für $C_6H_4OHCHCHCOOH$ = 65,85 % C und 4,88 % H.

Man kann demnach das Harz der Ugandaaloë als einen Paracumarsäureester des Ugandaaloresinotannols auffassen.

Emodin aus Ugandaaloë.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von Ugandaaloë mit Aether, so nimmt der Aether einen Körper auf, welcher sich in Ammoniak mit kirschroter Farbe löst. Auf diese Weise lässt sich aber der Körper nur in sehr geringen Quantitäten gewinnen, bessere Ausbeute wird erhalten, wenn man die wässerige, saure Fällungsflüssigkeit von der Reinharzdarstellung eindampft und mit Aether ausschüttelt.

Bei dieser Eindampfung bekommt man kein Aloinrot wie bei gleicher Behandlung der Nataloë. Nach Abdestillieren des Aethers wird ein gelber Rückstand erhalten, welcher aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisiert.

Bei einem Versuche Aloin darzustellen, haben wir diesen Körper in ganz beträchtlichen Mengen bekommen. 1 kg Ugandaaloë wurde in 1 kg Aceton gelöst, das Harz mit Aether ausgefällt, die vom Harz abfiltrierte Lösung bis auf ca. 1 kg abdestilliert und dieselbe zur Krystallisation gesetzt. Das Gefäss war mit einem Glasstöpsel versehen, und der Luftzutritt nur durch eine kleine Oeffnung ermöglicht, so dass die Lösung nicht der freien Verdampfung ausgesetzt war. Nach mehreren Monaten (über den Sommer) hatte der Boden des Gefässes sich mit einer ziemlich dicken Schicht von gelbbraunen Krystallblättchen bedeckt, welche sich leicht von der Mutterlauge durch Absaugen trennen liessen. Durch Schütteln mit Aether oder Chloroform konnten neue Mengen desselben Körpers aus der abgesaugten Lauge gewonnen werden. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen, langen, gelborange gefärbten Nadeln und schmilzt scharf bei 224° zu einer blutroten Flüssigkeit.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Körpers ergaben:

1. 0,1552 g Substanz gaben 0,3779 g CO_2 und 0,0534 g H_2O
2. 0,1862 „ „ „ 0,4538 „ „ „ 0,0634 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:
C =	66,40	66,47	66,67 %
H =	3,82	3,77	3,70 „

Der Körper war also ein Emodin.

Erhitzt man eine Spur dieses Körpers mit konzentrierter H_2SO_4, bis letztere anfängt abzurauchen, bringt von der Flüssigkeit einen Tropfen in ein Reagenzglas mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett. Genau dieselbe Reaktion giebt auch das Emodin aus Barbadosaloë, so dass wir also berechtigt sind anzunehmen, dass auch in der Ugandaaloë Aloëemodin vorkommt. Dass so viel Emodin sich gebildet hatte, und dass kein Aloin sich aus der Lösung gewinnen liess, berechtigt wohl zu der Annahme, dass das Aloin bei dem langen Stehen in Emodin übergeführt wurde.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

43. Experimental-Untersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen.

Von A. Tschirch und E. Faber.

(Eingegangen den 20. III. 1901.)

Da die Frage nach der Entstehung des Harzflusses bei den Coniferen unserer Wälder noch ungelöst ist, so haben wir es im Folgenden unternommen der Lösung derselben näher zu treten.

H. Mayr[1]) publizierte eine sehr eingehende Arbeit über die Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Da er aber nur die normalen Verhältnisse berücksichtigt, so kam diese Arbeit für uns nur insofern in Betracht, als wir auch die normalen Verhältnisse zum Vergleich heranzogen. In einer weiteren Arbeit[2]) bespricht derselbe Autor das Vorkommen von abnormen Harzbehältern bei den Coniferen.

„Abnorm kann“ — sagt er — „sowohl die Zahl der Harzgänge als das Auftreten von Harzgängen überhaupt sein. Eine abnorme Zahl von Harzgängen findet sich bei allen Harzgänge führenden Nadelhölzern in gewissen Jahren. Während z. B. ein Jahrring sehr arm daran ist, führt ein anderer wiederum dieselben in überreicher Zahl. Ja es giebt Querschnitte in denen bei einem Jahrringe die Harzgänge so enge aneinander liegen, dass nur

---

[1]) H. Mayr, Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Bot. Zentralblatt Bd. XX, 1884.

[2]) H. Mayr, Das Harz der Nadelhölzer, Berlin 1894, S. 38.

Markstrahlen als Trennung erscheinen .... Eine Erklärung dafür, was die abnorme Zahl von Harzgängen hervorruft, kann ich nicht geben. Abnorm kann ferner das Auftreten von Harzgängen überhaupt sein, selbstredend nur bei solchen Holzarten, denen für gewöhnlich Harzgänge fehlen, also bei Tannen und Tsugen. Solche Harzgänge sind kürzer als die normalen anderer Holzarten, aber von gleichem Bau wie diese. Vielen Querschnitten mehr als hundertjähriger Tannen und Tsugen fehlt jeglicher Harzgang, andere Bäume besitzen mehrmals in ihrem Leben Jahrringe mit abnormen Harzgängen. Was den Anstoss zur Bildung abnormer Harzmengen giebt, so dass die Ausscheidung bezw. Isolierung durch Kanäle nötig erscheint, ist noch unbekannt.“

Frank[1]) erwähnt, dass nach Verwundungen Harzbehälter in grosser Zahl gebildet werden, deren Entstehung noch nicht verfolgt wurde.

P. Nottberg[2]) konstatiert die Bildung von pathologischen Harzgängen in grosser Zahl als regelmässige Begleiterscheinung bei Verwundungen einiger Abietineen. (Vergl. auch Tschirch und Nottberg, Archiv d. Pharm. 1897, Heft 4.)

Im Laufe seiner Arbeit spricht er wiederholt die Ansicht aus dass auch die Rinde sich an der Entstehung des Harzflusses und der Bildung von Harzdrusen beteiligen könne. Da aber die Erforschung dieser Verhältnisse nicht zu seiner Aufgabe gehörte, so ist er nicht weiter darauf eingegangen. Hier knüpft unsere Arbeit an.

Es sind vor allen Dingen zwei Fragen zu beantworten:

1. Woher stammen die grossen Mengen Harzbalsam, welche bei Coniferen aus Wunden an Zweigen und Stämmen ausströmen?

2. Welche Rolle spielt die Rinde bei dieser Harzproduktion? Nach den Untersuchungen von Tschirch und Nottberg[3]) wird die Entstehung einer Harzgalle stets vom Cambium aus eingeleitet, indem an Stelle der normalen Tracheiden zartwandiges pathologisches Parenchym angelegt wird.

Weiter nach aussen folgen gleichfalls parenchymatische Elemente, aber ihre Membranen sind allseitig verdickt und einfach getüpfelt. Die unverdickten wie die verdickten Zellen führen Harz als Inhalt, ihre Membranen lösen sich auf oder verschleimen.

Die Harzgallen sind nicht im stande Harzfluss zu erzeugen, da sie allseitig geschlossen sind. Ihre Entstehung und Entwickelungsgeschichte kann daher die Frage nach der Entstehung des Harzflusses nicht lösen.

---

[1]) Frank, Die Krankheiten der Pflanzen, Breslau 1896.

[2]) P. Nottberg, Experimental-Unters. über die Entstehung der Harzgallen etc. Inaugural-Dissertation. Bern 1897.

[3]) Tschirch und Nottberg. Archiv der Pharmazie 1897, Heft 4.

Zur Untersuchung des Harzflusses wählten wir die vier in unseren Wäldern am häufigsten vorkommenden Abietineen nämlich:

1. Abies pectinata DC. Die Tanne.
2. Picea vulgaris Link. Die Fichte.
3. Pinus silvestris L. Die Kiefer.
4. Larix europaea DC. Die Lärche.

Bei der Auswahl dieser Arten wurden wir noch besonders von der Erwägung geleitet, dass sie alle in verschiedenen Gegenden zur Harznutzung herangezogen werden.

So liefert Pinus silvestris deutschen und finnischen Terpentin[1]), Abies pectinata in den Vogesen den sogen. Strassburger Terpentin[2]), einen dünnflüssigen klaren Balsam, welcher durch Anschneiden der grossen, in der Rinde normaler Weise vorkommenden Harzbeulen gewonnen wird. Larix europaea dient vornehmlich in Südtirol zur Gewinnung des sogen. venetianischen Terpentines, indem der Stamm angebohrt und das Bohrloch mit einem Pfropf verschlossen wird.[3]) Picea vulgarisendlich liefert den Juraterpentin[4]).

Der Strassburger Terpentin ist ein physiologisches Sekret[5]), weil er nur aus den normalen oft beulenförmig erweiterten Harzbehältern der Rinde von Abies pect. stammt. Lärchenterpentin, Juraterpentin (v. Picea vulg.) sowie deutscher und finnischer Terpentin (v. Pinus silv.) dagegen sind Gemische von physiologischem und pathologischem Sekret[5]). Ersteres, das physiologische Sekret, fliesst unmittelbar nach der Verwundung aus den normalen Sekretbehältern des Holzes und, wenn Sekretbehälter auch in der Rinde vorhanden, d. h. noch nicht durch Borkebildung ausser Funktion gesetzt waren, auch der Rinde aus. Wir nennen dies den primären Harzfluss zum Unterschied vom sekundären Harzfluss, welcher sich erst dann einstellt, wenn infolge des Wundreizes in dem neugebildeten Holze zahlreiche pathologische Kanäle angelegt worden sind.

Um den Harzfluss zu studieren, führten wir während der Jahre 1899 und 1900 grösstenteils in dem uns von der burgerlichen Forstverwaltung zu Bern freundlichst zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellten Baumgartenwalde (im Norden der Stadt Bern gelegen) über 400 Verwundungen verschiedener Art aus, welche sich auf etwa 60 Bäume verteilten[1]) und zwar:

---

[1]) Tschirch und Niederstadt. Ueber das Harz von Pin. silvestris. Archiv der Pharm. 1901, Heft 3.

[2]) Tschirch und Weigel über den Harzbalsam von Abies pectinata. Archiv der Pharm. 1900, Heft 6.

[3]) Vergl. Tschirch und Weigel. Ueber den Harzbalsam von Larix europaea. Archiv der Pharm. 1900, Heft 5 und 6.

[4]) Vergl. Tschirch und Brüning. Ueber das Harz von Picea vulg. Archiv der Pharm. 1900, Heft 8.

[5]) Ueber die Bezeichnung physiologische und pathologische Sekrete, vergl. Tschirch. Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1900.

1. Flachwunden. Abschälen der Aussenrinde durch Schnitte in tangentialer Richtung geführt, ohne das Kambium zu verletzen.
2. Abtöten der Kambiumzone durch Erhitzen mit einer Flamme, ohne die Rinde von aussen zu verletzen. (Brand- oder Schwelwunden).
3. Ringelwunden. Herauslösen eines ca. 1 cm breiten Ringes aus der Rinde.
4. Bohr- und Nagelwunden. Durchbohren eines Zweiges mittelst eines Bohrers oder eines Nagels.
5. Fensterwunden. Herauslösen eines 3eckigen oder rechteckigen Stückes Rinde durch Schnitte mit einem scharfen Messer.
6. Kerbwunden. Herauslösen eines Stückes Rinde und eines Teiles des darunter liegenden Splintes.
7. Klopfen eines Zweiges mit einem hölzernen Hammer, wodurch die Rinde zerfetzt wurde.
8. Abschaben der Rinde mit einer groben Feile.
9. Bruchwunden. Knicken von Zweigen und Abreissen von Nebenzweigen an der Infektionsstelle.
10. Schnitte in radialer Richtung in den Zweig eindringend.

Bohr- und Nagelwunden sowie Bruch-, Kerb- und radiale Schnittwunden verletzen zugleich Rinde und Holz, die übrigen im allgemeinen nur die Rinde.

Die durch Klopfen (Quetschen) und Schaben hervorgerufenen Wunden haben einen zerfetzten unregelmäfsigen Wundrand, die anderen (Schnittwunden) einen glatten Rand.

Jede Verwundung wurde mit einer Nummertafel versehen, die Nummer und alle notwendigen Angaben in ein Tagebuch eingetragen. Nach einer gewissen Zeit wurden die verwundeten Zweige abgesägt und makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Zweige teils der Quere, teils der Länge nach zerlegt. Auch tangentiale Längsschnitte wurden in vielen Fällen zur Untersuchung herangezogen.

Die Folgen der Verwundungen sind zwar — wie wir an Tausenden von Schnitten zu beobachten Gelegenheit hatten — in allen Fällen im Wesentlichen stets dieselben, immerhin verhielten sich die verschiedenen Baumarten gegen einzelne Verwundungen ein wenig verschieden.

---

[1]) Ueber die Verwundungsmethoden, vergl. auch Tschirch und Nottberg. Archiv der Pharm. 1897, Heft 4.

Die schwersten Wunden sind in allen Fällen die durch Anbrennen der Zweige hervorgerufenen, da sie meistens ein Absterben der gebrannten Zweige zur Folge hatten. Die leichtesten Wunden sind stets die radialen Schnittwunden, welche vermöge ihrer glatten Wundränder leicht und schnell verheilen.

Am empfindlichsten gegen Verwundungen ist die Lärche. Sie gab die meisten Verluste durch Absterben von verwundeten Zweigen.

Der primäre Harzfluss fehlt meistens bei den verwundeten Zweigen von Abies, weil die Kanäle der Rinde, sowie deren Erweiterungen bei jüngeren Zweigen — welche meistens zu den Versuchen benutzt wurden — noch relativ eng und harzarm sind und das Holz keine Harzgänge besitzt. Picea, Larix und Pinus dagegen haben einen erheblichen primären Harzfluss aufzuweisen, dessen Quelle grösstenteils die normalen Kanäle des Holzes bilden.

Sekundärer Harzfluss tritt bei allen 4 Arten auf, sofern die verwundeten Zweige nur genügend lange nach der Verwundung am Baume belassen wurden. Die Anfänge des sekundären Harzflusses lassen sich am besten an der Tanne studieren, welche ja keinen primären Harzfluss des Holzes hat. Beobachtet man einen im Hochsommer — etwa Mitte Juli — verwundeten Tannenzweig, so sieht man etwa nach 3—4 Wochen die ersten Harzbalsamtröpfchen zwischen Holz und Rinde hervorbrechen. So viel Zeit braucht also der Baum um in der Umgebung der Wunde die schon oben angedeuteten pathologischen Veränderungen hervorzurufen, welche den sekundären Harzfluss erzeugen. Diese Tröpfchen vergrössern sich nach und nach, fliessen wohl auch zusammen und können unter Umständen die ganze Wunde bedecken.

Die Frage: woher stammt nun dieser oft ganz kolossale sekundäre Harzfluss, welcher die Wunde einhüllt und die oft enormen Balsammassen bildet, welche am Baume herabfliessen? — wäre demnach aus den letzten Erörterungen schon teilweise beantwortet.

Die mikroskopische Untersuchung der Zweige, Wochen und Monate nach erfolgter Verwundung ausgeführt, lässt die Bildung einer ausserordentlich grossen Menge pathologischer Harzkanäle erkennen, welche in dem nach der Verwundung (also sekundär) infolge des Wundreizes gebildeten abnormen Holzgewebe liegen. **Tschirch** und **Nottberg**[1]) nannten dieses abnorme Gewebe **Tracheïdal-Parenchym**. Es ist gebildet an Stelle der normalen Tracheiden und besteht aus mehr oder weniger isodiametrischen Zellen, welche ursprünglich zartwandig sind aber schon frühzeitig verholzen und — was besonders charakteristisch ist — einfache Tüpfel besitzen. Mit der Entfernung von der Wunde geht dieses Tracheïdal-Parenchym durch alle Uebergänge wieder in normale Tracheiden über. Die pathologischen Harzkanäle liegen (auf dem Querschnitt betrachtet) in Gruppen oder Tangential-Reihen dicht an einander und sind durch seitliche Anastomosen unter einander verbunden, sodass sie ein grosses kommunizierendes Netz bilden. Da sie mit ihren offenen Enden in die Wunde hineinragen, so ergiebt sich die Erklärung des Harzflusses von selbst.

---

[1]) **Tschirch** und **Nottberg** l. c. S. 258.

Die ersten pathologischen Kanäle erscheinen im Hochsommer, etwa 14 bis 20 Tage nach erfolgter Verwundung. Durch Untersuchung junger Stadien verschiedenen Alters konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass die Entstehung dieser pathologischen Kanäle immer auf schizogenem Wege erfolgt. Schon die jüngsten Kanäle sind mit Sekret erfüllt, welches, soviel wir beobachten konnten, jedenfalls im Kanal gebildet wird und zwar sehr wahrscheinlich in einer den sezernierenden Zellen aufliegenden resinogenen Schicht[1]. Nach dem von Tschirch beschriebenen Verfahren[1] — allmähliches Herauslösen des Harzbalsams durch successives Behandeln der Schnitte mit Alkohol verschiedener Konzentration — gelang es, diese Schicht in einigen Fällen sichtbar zu machen. Sie ist stets äusserst zart und leicht zerreissbar, daher nur bei vorsichtigem Arbeiten erkennbar. Die sezernierenden Zellen der Harzbalsambehälter waren immer mit Plasma erfüllt aber frei von Sekret. Die beschriebenen Erscheinungen treten als Folge aller Verwundungen auf, sofern nur das Cambium verletzt oder zerstört und der betreffende Zweig nicht unmittelbar nach der Operation abgestorben ist und zwar bei allen 4 Baumarten ganz analog.

In der Rinde gehen, soweit unsere Beobachtungen reichen, keine pathologischen Veränderungen vor, insbesondere findet niemals eine Bildung von pathologischen Sekretbehältern statt, welche etwa auf den sekundären Harzfluss von Einfluss sein könnten.

Der sekundäre Harzfluss stammt also lediglich aus den in enormer Zahl entstehenden pathologischen Harzkanälen des nach der Verwundung neugebildeten Holzes.

Die Menge des Sekretes ist abhängig von der Grösse der Wunde, weil bei grossen Wunden eine grosse Fläche vom Wundreiz beeinflusst ist, demnach auch zahlreichere pathologische Kanäle gebildet werden, welche wiederum eine grössere Menge Harzbalsam erzeugen als kleine Wunden mit einem beschränkten Gebiete des Wundreizes.

---

[1] Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1900.

Ganz allgemein ist zu beobachten, dass die grösste Menge des Sekretes immer am oberen Wundrande abgeschieden wird. Es muss also der ausgeübte Wundreiz dort intensiver sein, als am unteren Wundrande. In der That ergiebt schon die Betrachtung eines in radialer Richtung gespalteten Zweiges mit der Lupe, dass die pathologischen Kanäle oberhalb der Wunde viel länger sind als unterhalb. Es kommt noch hinzu, dass die Harzkanäle sich natürlich leichter nach unten als nach oben entleeren werden. Die Grenze des Wundreizes, jenseits welcher keine pathologischen Veränderungen mehr nachweisbar sind, liegt im Mittel oberhalb der Wunde bei 6 cm, unterhalb bei $2^1/_2$ cm, doch kommen Fälle vor, dass diese Werte um mehr als das Doppelte übertroffen werden.

Verkienung der Holzelemente ist überall da zu beobachten, wo durch die Verwundung auch der Holzkörper in Mitleidenschaft gezogen wurde. Auch die Brandwunden hatten sämtlich starke Verkienung des Holzkörpers zur Folge, wohl weil hier wie dort die Zellmembran völlig ausgetrocknet war, und so das ausgeflossene Harz ungehindert in dieselbe eindringen konnte [1]).

Nottbergs Vermutung, dass auch der Rinde eine Beteiligung am Harzfluss zukomme [2]) hat sich nicht bestätigt.

Die Harzdrusen, welche man in der Rinde der Abietineen findet, sind folgendermaſsen enstanden. Die abgestorbene Rinde zerreisst und die Lücke füllt sich von aussen her mit Harzbalsam, welcher darin erhärtet. Für diese Auffassung spricht auch die Thatsache, dass alle ringsum geschlossenen Rindenlücken stets frei von Sekret gefunden wurden.

Die Untersuchung des sog. natürlichen Materiales wunder Zweige, welches im Walde gesammelt wurde, bestätigte in jeder Beziehung die an den selbst ausgeführten (künstlichen) Verwundungen gemachten Beobachtungen.

So lange die Wunde nicht geheilt ist, findet alle Jahre Bildung von abnormem Tracheïdal-Parenchym statt, alle Jahre erfolgt in demselben Bildung unzähliger pathologischer Kanäle, welche eine grosse Menge Harzbalsam absondern und so den gewaltigen sekundären Harzfluss erzeugen, den man an so vielen Nadelbäumen unserer Wälder beobachten kann.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind die folgenden:

1. Durch jede Verwundung, welche das Kambium verletzt, wird bei den vier untersuchten Abietineen Harzfluss erzeugt.

---

[1]) Vergl. Tschirch, Pflanzenanatomie, S. 192, sowie Mayr, Das Harz der Nadelhölzer, S. 10.

[2]) Nottberg l. c., S. 1.

2. Dieser Harzfluss setzt sich zusammen aus einem primären, unmittelbar nach der Verwundung eintretenden und nur kurze Zeit anhaltenden Harzflusse, wobei das Sekret aus den normaler Weise im Holze und in der Rinde — bei der Tanne nur in der letzteren — vorkommenden Sekretbehältern stammt, also physiologischer Natur ist, sowie aus einem sekundären, dessen Sekret nur aus den Kanälen desjenigen Holzteiles stammt, welcher nach der Verwundung — also sekundär — infolge des Wundreizes in der Nähe der Wunde neugebildet wurde. Dieses Sekret ist also ein pathologisches.

3. Die pathologischen Kanäle werden schizogen gebildet, sie anastomosieren unter einander in tangentialer Richtung, bilden also ein zusammenhängendes Netz und ragen mit ihren offenen Enden in die Wunde hinein.

4. In der Rinde werden keine pathologischen Harzbehälter gebildet, daher kann sich dieselbe auch am sekundären Harzfluss nicht beteiligen. Die Harzdrusen der Rinde, deren Nottberg[1]) Erwähnung thut, sind nichts anderes als Lücken, entstanden durch mechanisches Zerreissen des Rindengewebes infolge von Druckdifferenz. In diese Lücken hat sich das aus den pathologischen Kanälen des Holzes stammende Sekret ergossen.

5. Das Sekret ist schon in den jüngsten Kanälen vorhanden und wird jedenfalls in den Kanälen selbst gebildet und zwar in einer den sezernierenden Zellen aufgelagerten resinogenen Schicht, welche aber nicht immer deutlich ist.

6. Der sekundäre Harzfluss hält so lange an, bis die Wunde durch Ueberwallung geschlossen ist, da alljährlich in den neugebildeten Holzteilen neue pathologische Kanäle angelegt werden.

7. Die Intensität des sekundären Harzflusses, d. h. die Menge des abgeschiedenen Sekretes, ist abhängig von der Grösse der Wunde und von der Dauer der Einwirkung des Wundreizes.

8. Ist die Wunde geschlossen, so hört auch der Reiz auf und die aus dem nun geschlossenen Kambiumring gebildeten Gewebselemente sind wieder völlig normal.

9. Der Wundreiz äussert sich kräftiger in dem oberhalb der Wunde befindlichen Zweigteil als in demjenigen unterhalb derselben.

10. Infolgedessen werden oberhalb der Wunde zahlreiche und lange Kanäle, unterhalb weniger zahlreiche und kurze Kanäle gebildet.

11. Wo man bei anatomischer Untersuchung eines Coniferenholzes auf vom normalen abweichendes reichlicheres Auftreten von

---

[1]) Nottberg l. c.

Harzgängen stösst, kann man mit Sicherheit auf die Nähe einer Wunde schliessen, die zur Zeit als diese Kanäle gebildet wurden, noch nicht geschlossen war. Denn immer ist die Bildung zahlreicher pathologischer Kanäle und damit zusammenhängend das Auftreten von (sekundärem) Harzfluss als Reaktion auf Wundreiz zu betrachten. Der Harzfluss trägt also den Charakter eines Wundbalsams.

Eine mit mehreren Tafeln geschmückte ausführliche Abhandlung über den Gegenstand erscheint gesondert im Druck.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 31. III. 1901.)

Auf die zunehmende Bedeutung der Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, als einer notwendigen Ergänzung der bisherigen Chemie im engeren Wortsinne, hinzuweisen, erscheint nicht zum wenigsten in einer pharmazeutischen Fachschrift statthaft, — fehlt es doch nicht an vielfachen Beziehungen der physikalischen zur pharmazeutischen Chemie. Mancherlei wichtige physikalisch-chemische Thatsachen sind zuerst bei arzneilichen chemischen Stoffen anorganischer und organischer Natur beobachtet worden; man denke nur an das Verhalten vieler Körper zum polarisierten Licht, an Fluorescenz, spektrales Verhalten und andere optische Eigenschaften, an Löslichkeitsverhältnisse, Isomerie- und Polymerie-Erscheinungen u. a. m. Es ist deshalb auch wohl die Annahme nicht zu gewagt, dass dem aufmerksamen Beobachter auf dem Felde der Pharmazie auch noch in Zukunft manche interessante Phänomene physikalisch-chemischer Art entgegentreten werden.

Die obigen Bemerkungen dürften teilweise auch für das in dieser Abhandlung zu besprechende, im Titel angedeutete Thema, insbesondere für die Farbenveränderungen der Eisenoxydsalze zutreffen, von denen eine Anzahl seit längster Zeit als chemische Arzneistoffe verwendet und in den Laboratorien der Pharmazeuten dargestellt worden sind. Ueber das physikalisch-chemische Verhalten der Ferrisalze sind in den letzten Decennien mannigfache Beobachtungen und Erfahrungen veröffentlicht, vielleicht zum Teil auch noch nicht in der Litteratur niedergelegt worden. Im einzelnen auf dieselben einzutreten, kann nicht Aufgabe dieser Abhandlung sein; vielmehr muss hier auf die trefflichen Jahresberichte, sowohl für Chemie als für Pharmazie, der letzten Decennien verwiesen werden, wie auch auf die unser Thema betreffenden Abschnitte der neueren Lehr- und Handbücher der Chemie. Lediglich drei auf Veränderungen der Eisenoxydsalze sich beziehende Studien mögen speziellere Erwähnung finden und zwar deshalb, weil die nachstehenden Beobachtungen sich an diese früheren Versuche direkt anschliessen oder wenigstens durch dieselben angeregt worden sind. Es sind dies 1. eine Anzahl von Mitteilungen des Basler Chemikers C. F. Schönbein († 1868)[1], insbesondere diejenige „Ueber Farbenveränderungen“ (1853 s. Anm.), 2. Beobachtungen von F. A. Flückiger, deren wichtigste neben einer Anzahl früher bekannter Thatsachen in seiner pharmazeutischen Chemie[2]) angeführt sind, 3. eine eingehendere Arbeit des unlängst verstorbenen Physikers G. Wiedemann über die Dissociation des gelösten Eisenoxydes und deren Erkennung auf magnetischem Wege[3]).

Fassen wir die Hauptpunkte ins Auge, auf welche sich die nachstehenden Beobachtungsreihen und Versuche beziehen, nämlich den Einfluss der Lösungsmittel, der Erwärmung und gewisser chemischer Stoffe auf die Färbung, sowie auf verschiedene chemische Reaktionen der Eisensalzlösungen[4]), so lassen sich aus den obenerwähnten drei Abhandlungen etwa folgende bemerkenswerte Daten hervorheben, auf welche später teilweise noch zurückzukommen sein wird.

In der oben in erster Linie genannten Schönbein'schen Abhandlung, welche von diversen Farbenveränderungen, besonders durch

---

[1]) Die für unsere Frage wichtigsten Versuche Schönbeins finden sich in nachstehenden Abhandlungen: **1836**, Ueber salpetersaure Eisenoxydsalze, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **39**, 141; **1843**, Ueber die Eisenoxydsalze, Erdm. Journ. f. pr. Ch. **30**, 142; **1850**, Ueber die Zerstörung der Indigolösung durch Eisenoxydsalze, Ber. d. Basler Naturf.-G. **9**, 26; **1852**, Ueber den im Eisenoxyd usw. enthaltenen erregten Sauerstoff, Erdm. Journ. f. pr. Ch. **55**, 129; Ueber Eisenoxydsalze, ebenda **56**, 357; **1853**, Ueber Farbenveränderungen. Erdm. Journ. f. pr. Ch. **61**, 193; **1855**, Ueber ein eigentüml. Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxyd, ebenda **66**, 275; **1862**, Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze etc.; ebenda **89**, 1,

[2]) 2. Aufl. (1888), I., S. 588 ff.

[3]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem., Neue F. V., 45.

[4]) Unter der Bezeichnung „Eisenlösungen“ oder „Eisensalzlösungen“ sollen in diesem Aufsatze jeweilen nur die Ferrisalze bezw. Eisenoxydsalze in ihren verschiedenen Lösungen verstanden sein.

Erhitzung handelt, wird namentlich auf zwei Erscheinungen hingewiesen, nämlich erstens auf die sehr helle Färbung bezw. Farblosigkeit gewisssser fester Ferrisalze, wie z. B. Ferrisulfat und saures Ferrinitrat und die Gelb- bis Braunfärbung, welche durch Erwärmung der trockenen Salze bewirkt wird, sowie auf das Verhalten des Eisenoxydes, welches bei —50° hellgelb, ja nahezu farblos aussieht, dagegen bei Erhitzung auf 500° dunkle, schwärzlich-braune Farbe annimmt, sodann zweitens auf die Veränderung, d. h. Verdunkelung der Farbe von Ferrisalzlösungen, vor allen der Ferrinitratlösungen einerseits durch Erwärmung und andererseits durch Zusatz von schwefliger Säure oder Sulfiten, wobei sich diese Säure ganz abnorm verhält, nämlich die Färbung der Eisenoxydsalzlösungen selbst bei kleinen Zusätzen verstärkt, während die Mehrzahl der Säuren die Tendenz einer Abschwächung der Farbe von Ferrisalzlösungen aufweisen, wie denn auch eine durch Sulfite oder freie schweflige Säure verdunkelte Eisenlösung, z. B. Ferrichlorid durch Zufügen einer Mineralsäure sogleich auf die ursprüngliche Färbung reduziert wird. Zugleich weist Schönbein nach, dass die verdunkelten, besonders auch die durch schweflige Säure geröteten Eisenoxydsalzlösungen bei Erkältung wieder hell werden und in tieferen Temperaturen zunächst ein hellgelbes, dann farbloses Eis liefern, welches bei Erhitzung (ähnlich wie das farblose Ferrinitrat) wieder rotbraune Färbung annimmt.

Bemerkenswert ist, dass nach der Annahme Schönbein's die jeweilige Färbung der Eisenoxydsalze in fester und gelöster Form (ebenso wie des Eisenoxydes selbst) abhängig ist „von dem Grade der chemischen Erregtheit oder des thätigen Zustandes“ des dritten Sauerstoffatoms im Eisenoxyd. In der That wird diese Ansicht scheinbar gestützt durch die merkwürdige verdunkelnde bezw. rötende Wirkung der schwefligen Säure auf die Ferrisalzlösungen, da ja, und zwar hauptächlich wieder durch die Versuche Schönbeins bekannt ist, wie diese Säure unter verschiedenen Umständen stark „aktivierend“ auf Sauerstoff einzuwirken vermag.

Bekannt ist andererseits, dass nach der allgemeineren neueren Auffassung die durch Erwärmung hervorgerufene, bei Erkältung wieder abnehmende Verdunkelung der Eisenlösungen mit hydrolytischer Dissociation zusammenhängt, bei welcher eine Bildung und Abscheidung von basischen Ferrisalzen bezw. Oxychloriden etc. oder auch von Ferrihydrat, zumeist in löslicher Form stattfindet, sodass der Farbton der Lösungen sich mehr und mehr demjenigen des durch Dialyse erhaltenen löslichen Eisenoxydes oder der Ferriacetatlösung nähert, welch letztere sich bekanntlich in einem Zustande weit vorgeschrittener hydrolytischer Dissociation befindet.

Obwohl nun auch in meinen Erfahrungen einzelne Gegengründe gegenüber der zweifellos zu einseitigen Anschauung Schönbein's gegeben sind, darf doch nicht verschwiegen werden, dass andererseits diese letztere in zahlreichen Beobachtungen ihre Bestätigung zu finden scheint; mit anderen Worten: es sind die Farbenveränderungen der Eisenlösungen, insbesondere bei Erwärmung kompliziertere Vorgänge, als bis jetzt angenommen wurde und ist nicht unwahrscheinlich, dass neben Dissociations-Erscheinungen auch Zustandsveränderungen in dem von Schönbein erwähnten Sinne beteiligt sind.

Die von F. A. Flückiger (l. s. c.) mitgeteilten Beobachtungen brachten im wesentlichen mehrfache Bestätigung der Erfahrung, dass in wässerigen Lösungen der Ferrisalze sowohl durch weitere Verdünnung in der Kälte, als namentlich durch Erwärmung die hydrolytische Dissociation, d. h. die Spaltung in Oxyd, bezw. basisches Salz und Säure erhöht wird und die dabei beobachteten Farbenveränderungen mit diesem Prozesse zusammenhängen. Flückiger stellt die Verdünnungsgrenzen bis zur Farblosigkeit für diverse wässerige und alkoholische Ferrisalzlösungen fest (so z. B. für wässerige Eisenchloridlösung: 1 Teil met. Eisen auf 50,000 Lösung; für wässerige Ferrisulfatlösung: 1 Teil met. Eisen auf 1000 Lösung); sodann weist er darauf hin, dass auch diese farblosen Lösungen bei Erwärmung im Wasserbade noch gelbe Färbung annehmen und dass bei stark verdünnten Lösungen (wie z. B. solchen mit weniger als 4% $FeCl_3$) die in der Wärme eintretende Farbverstärkung eine bleibende ist, während bei stärkeren Lösungen (z. B. mit 5—10% $FeCl_3$) nach dem Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe zu konstatieren ist, eine Erscheinung, welche durch die während der Abkühlung erfolgende Wiedervereinigung der Dissociationsprodukte, nämlich der Salzsäure und des Eisenoxyds erklärt wird. Ferner wird erwähnt, dass sowohl bei Ferrichlorid als besonders bei Ferrisulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine spontane Dissociation bei Verdünnung der Lösungen in der Weise sichtbar wird, dass die z. B. mit dem 800—1000fachen Volumen Wasser verdünnten wässerigen konzentrierten Lösungen sowohl im Dunkeln wie im Lichte nach Tagen oder Wochen sich mehr oder weniger stark trüben und infolge von Abscheidung von Hydroxyd schwach gelbbraun werden, wobei letzteres zunächst in ähnlich feiner Verteilung wie in Liq. ferr. dialysat. auftritt, um später zu sedimentieren. Mit Bezug auf letzteren Punkt weist Flückiger auf das noch heute unerklärte Faktum hin, dass nach Erwärmung verdünnter Eisenchloridlösungen auf zirka 100° dieselben auch bei längerem nachträglichen Stehen klar bleiben und kein Hydroxyd abscheiden. Besonders zu hydrolytischer Dissociation geneigt ist nach dem genannten

Autor das Ferrisulfat, namentlich in der Wärme, wie u. a. daraus erhellt, dass die mäfsig konzentrierte Lösung dieses Salzes beim Kochen basisches Sulfat absetzt, sowie dass die farblose Lösung (z. B. 1 Teil met. Eisen auf 100,000 Teile enthaltend) im Wasserbade gelb wird und dabei bald alles Eisen als Hydroxyd abscheidet. Ueberdies ist bekannt, dass die Ferrisulfatlösungen besonders in der Wärme selbst durch kleine Mengen Alkali, auch durch gewisse Salze von leicht alkalischer Reaktion zersetzt bezw. zur Abscheidung von Oxyd veranlasst werden.

Was endlich die Studie von G. Wiedemann (l. s. c.) betrifft, so gingen dessen Versuche erwähntermafsen darauf aus, den Magnetismus des Eisens in verschiedenen Verbindungsformen festzusetzen und die Ergebnisse so zu kombinieren, dass möglichst richtige Schlüsse auf den Zustand der Eisenverbindungen in Lösungen gezogen werden konnten. Unter Verweisung auf die Originalabhandlung sollen hier nur die wichtigsten Beobachtungen angeführt werden, insoweit dieselben in gewissen Beziehungen zu den nachher zu besprechenden Versuchsreihen stehen.

Aus Wiedemann's Versuchen ergab sich u. a., dass, wenn der Magnetismus des Eisens im Eisenchlorid (etwas freie Salzsäure haltend) = 1 gesetzt wird, derselbe dagegen für Eisen in Form von kolloidalem d. h. löslichem Eisenoxyd zwischen 0,157—0,168 schwankt, somit im Mittel etwa $^1/_6$ des Magnetismus des Eisens in Chloridform beträgt.

Die Bestimmungen ergaben, dass, nach Mafsgabe obiger Daten, bei Ferrichlorid in seinen konzentrierten Lösungen relativ geringe Dissociation zu konstatieren ist, so dass beispielsweise in Lösungen, die 1% met. Eisen entsprechen, etwa 10% des berechneten Eisenoxydes in kolloidaler Form vorhanden ist, während bei stärkerer Verdünnung eine rasche Steigerung der Dissociation eintritt. Als wichtig ist die weitere Thatsache zu erwähnen, dass alkoholische Lösungen des Ferrichlorids selbst bei ziemlich starken Verdünnungen so gut wie nicht dissociiert sind.

Abweichend von dem Eisenchlorid ist nach den Wiedemann'schen Versuchen das Ferrinitrat schon bei ziemlich starken Konzentrationen partiell dissociiert, wobei ebenso wie bei Ferrichlorid mit steigender Verdünnung die relative Dissociation rasch zunimmt.

Was das Ferrisulfat betrifft, so zeigten die vorgenommenen Beobachtungen, dass dieses Salz in wässeriger Lösung unter sonst gleichen Umständen noch stärkere Dissociation als das Nitrat aufweist, d. h. noch mehr kolloidal-gelöstes Eisenoxyd enthält, als neutrale Lösungen des Ferrinitrates. Andererseits nimmt die Dissociation bei Verdünnung in weniger erheblichem Grade zu als bei Nitrat und

Chlorid, wie denn z. B. der Dissociationsgrad bei Sulfatlösungen 1. von 5,7 g Fe auf 100 cm^3 und 2. von 0,7 g Fe auf 100 cm^3 nahezu identisch ist, bezw. einem Anteile von 25% des für beide Lösungen berechneten Eisenoxydes in freiem kolloidalem Zustande entspricht.

Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur wurde festgestellt, dass der Magnetismus des Ferrichlorids (in stark saurer Lösung) mit steigender Temperatur gleichmässig abnimmt, während bei kolloidalem Eisenhydroxyd diese Abnahme weniger rasch erfolgt, als bei Ferrisalzen. Was das Verhalten der einzelnen Salze betrifft, so ergab sich, dass beispielsweise eine konzentriertere Chloridlösung (zirka 20% met. Eisen enthaltend) bei der Temperatur von 60° nicht erheblich, bezw. nicht merkbar stärker dissociiert ist, als bei Mitteltemperatur. Bei Ferrinitrat nimmt gleichfalls mit der Temperatur die Menge des dissocierten Salzes bezw. des kolloidal-gelösten Oxydes zu, so dass bei Lösungen mittlerer Konzentration z. B. bei 10° zirka 10%, bei 60° dagegen 20% des berechneten Eisenoxydes in dissociiertem Zustande in der Lösung vorhanden sind. Endlich wurde bei Ferrisulfat gefunden, dass die Menge des durch hydrolytische Dissociation gebildeten Oxydes in der Wärme langsamer zunimmt, als bei den vorhergenannten Eisensalzen, wobei ein scheinbarer Widerspruch gegenüber Flückiger's Angaben über das Verhalten des Ferrisulfates in der Wärme vermutlich durch die Verschiedenheit der Konzentration der beobachteten Lösungen zu erklären sein wird.

Aus den Wiedemann'schen Versuchsreihen geht endlich auch noch hervor, dass bei Eisenoxydlösungen, welche durch Behandlung von kolloidalem Eisenoxyd mit Säuren erhalten werden, ebenfalls eigentümliche Dissociationsverhältnisse obwalten. Während nämlich bei Lösung kolloidalen Oxydes mit Salzsäure sämtliche Säure durch das Oxyd gebunden zu werden scheint, wächst andererseits bei Salpetersäure- oder Schwefelsäurezusatz zu Lösungen kolloidalen Eisenoxydes zwar die Menge des gebildeten Salzes mit steigender Säuremenge; aber auch bei bedeutenden Säuremengen lässt sich stets noch das Fortbestehen relativ grosser Mengen von Eisenoxyd neben freier Säure konstatieren. So enthielt unter bestimmten Verdünnungsverhältnissen bei 1½ Aequiv. Salpetersäure auf 1 Aeq. Oxyd die Lösung noch etwa 11%, bei 1½ Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Oxyd noch 14%, und selbst bei 8 Aeq. Weinsäure auf 1 Aeq. Oxyd noch 26% dissociiertes Eisenoxyd.

Bei den Oxyden des Chroms, Mangans, Nickels, Kobalts und Kupfers liessen sich auf magnetischem Wege analoge Dissociationserscheinungen in den Lösungen nicht darthun.

Wenn die in vorstehendem nur auszugsweise mitgeteilten Beobachtungen von Schönbein, Flückiger und Wiedemann mit verschiedenen Angaben neuerer Autoren, sowie einzelnen eigenen Erfahrungen zusammengestellt und verglichen wurden, so ergaben sich namentlich bezüglich der Farbenveränderungen der Ferrisalze noch gewisse Widersprüche sowie manche als offene Fragen zu betrachtende Punkte, welche ebensowohl praktisches wie theoretisches Interesse aufwiesen und über die nur weitere, in systematischer Weise vorgenommene Versuchsreihen näheren Aufschluss bringen konnten. Diese Erwägung gab die Veranlassung zur Ausführung einer nicht unerheblichen Zahl von Beobachtungen, welche nachstehend zunächst in ihren Hauptergebnissen besprochen und im Anhange als experimenteller Teil in mehr tabellarischer Form mitgeteilt werden sollen.

Es handelte sich bei den vorzunehmenden Versuchen insbesondere um folgende Punkte:

1. Einfluss der hydrolytischen Dissociation auf die Färbung von Ferrisalzlösungen verschiedener Stärke bei Verdünnung (in gewöhnlicher Temperatur) sowie bei Erwärmung der verdünnten Lösungen.

2. Art der durch Dissociation bezw. durch Verdünnung und Erhitzung wässeriger Lösungen bewirkten Färbungen im Vergleiche zu den bei alkoholischen Lösungen auftretenden Färbungen der Lösungen.

3. Farbveränderungen (bezw. Dissociationserscheinungen) bei Erwärmung alkoholischer Lösungen.

4. Einfluss des Wassers und des Alkohols, sowie der Erwärmung auf die Intensität gewisser chemischer Reaktionen der Ferrisalze.

5. Einfluss der Haloidsalze auf Färbung (Dissociationsverhältnisse) bei wässerigen und alkoholischen Lösungen.

6. Einwirkung der schwefligen Säure auf die Färbung sowie auf einzelne Oxydationswirkungen von Ferrisalzen (im Anschlusse an frühere Beobachtungen von C. F. Schönbein).

Für die vergleichende Feststellung der bei den verschiedenen Versuchsreihen beobachteten Färbungen wurde nach längerer Ueberlegung und auf Grund mehrerer Vorversuche die Radde'sche internationale Farbentafel benutzt, welche schon wiederholt zu Farbvergleichungen bei analytisch-chemischen Arbeiten sowie auch bei technisch-chemischen Studien über Farbstoffe beigezogen worden ist, wenn gleich die mit diesem Hilfsmittel erzielten Angaben einigen Einwänden zugänglich sein mögen. Eine spektroskopische Bestimmung der Färbungen durch genaue Festsetzung der betreffenden Absorptionsspektren würde an und für sich, weil schärfere Beobachtungen ermöglichend, scheinbar manche Vorzüge aufzuweisen haben; sie kann aber nach manchen Richtungen die direkte Vergleichung von Färbungen im Tageslicht nicht ersetzen, sie ist ferner nur bei gewissen Farbverdünnungen anwendbar, im übrigen auch abhängig von der physikalischen Beschaffenheit der Lösungen, und überdies würde die genauere spektroskopische Vergleichung zahlreicher Lösungen, welche z. T. bei höherer Temperatur zu beobachten waren, verschiedene Hilfsapparate, namentlich aber einen Zeitaufwand beansprucht haben, der mir in dem hierzu notwendigen Mafse neben sonstigen Arbeiten nicht zur Verfügung steht.

Im übrigen hat mir die Anwendung der genannten Farbentafel gezeigt, dass auch die auf diese Weise mit peinlicher Sorgfalt festgestellten Färbungen und Färbungsdifferenzen zur Beantwortung zahlreicher Fragen von theoretischem Interesse sehr wohl zu verwerten sind. Zur Orientierung über die fragliche Methode möge hier daran erinnert sein, dass die Radde'sche internationale Farbenskala aus 42 sog. Gammen mit je 21 von dem dunkelsten Farbton bis zur annähernden Farblosigkeit sich abstufenden Tönen besteht, so dass sich ungefähr 900 einzelne Farbtöne ergeben. Hierbei stellen die ersten 30 „Gammen“ insofern eine in sich geschlossene Reihe dar, als dieselben mit Zinnober beginnend und jeweilen einen „Kardinalton“ und zwei Uebergänge zur nächstfolgenden Farbe darstellend durch Gelb, Grün etc. hindurchgehend mit den beiden an Violett anschliessenden roten Farben Purpur und Karmin endigen, so dass No. 30 (Karmin, 2. Uebergang nach Zinnober) durch geringe Differenz des Farbtons wieder mit No. 1 (Zinnober, Kardinalton) verbunden ist. Die übrigen Gammen (No. 31 bis 42) stellen verschiedene teils als Grün, teils als Braun bezeichnete Mischfarben dar, welche für die hier zu beobachtenden Farbtöne kaum in Betracht fallen. Innerhalb der einzelnen „Gammen“ sind die durch ihre Intensität verschiedenen bezw. dunkleren und helleren Töne nach Buchstaben benannt, wobei die hellsten Töne mit dem Schlusse des Alphabetes zusammenfallen. In den tabellarisch beigegebenen Aufzeichnungen sind in einigen wenigen Fällen, wo eine scharfe Bestimmung des Farbtons nicht leicht war, 2 Gammen-Nummern oder 2 Buchstaben gleichzeitig angegeben worden.

Wenn ich im nachstehenden zunächst einige Hauptergebnisse der angestellten Beobachtungen und im Anschlusse diese letzten selbst in tabellarischer Zusammenstellung mitteile, so verzichte ich dabei auf eingehendere theoretische Erörterungen, für welche lediglich die Vertreter der reinen Chemie und Physik resp. der physikalischen Chemie kompetent sind. Diese letzteren namentlich werden sich vielleicht veranlasst sehen, die einen oder anderen der angeführten Erscheinungen mit den schärferen und systematischen Hilfsmitteln ihrer Disziplin weiter zu verfolgen und die gewonnenen Beobachtungen zu diskutieren, wobei sich, wie dies bereits Schönbein in seinen Abhandlungen über Farbenänderungen vorausgesagt hat, mancherlei theoretisch bemerkenswerte Resultate ergeben dürften.

I. Die Färbungen der wässerigen Ferrisalzlösungen bei Verdünnung in gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Erwärmung verschieden starker Lösungen.

Ferrichlorid.

Bei Beginn der folgenden Mitteilungen mag sogleich bemerkt werden, dass mir nach meinen Beobachtungen die Färbung einer unter bestimmten Bedingungen des Lösungsmittels, der Verdünnung und der Temperatur stehenden Ferrisalzlösung in manchen Fällen von mehreren Einflüssen abhängig zu sein scheint, welche unter Umständen eine Verschiebung der Farbtöne nach entgegengesetzten Richtungen des Spektrums bewirken. Ich maſse mir nicht an, derartige Erscheinungen weiter analysieren zu wollen und begnüge mich mit Anführung der Thatsachen und gelegentlicher Andeutung einer Vermutung. Was die wässerigen Ferrichloridlösungen betrifft, so wird die Färbung der konzentrierteren orangefarbenen Lösungen durch Verdünnung allmählich nach Gelb, also nach dem violetten Ende des Spektrums zu verschoben. Dabei nimmt die Stärke der Färbung bei höheren Konzentrationen (z. B. von 10—1% Eisengehalt) relativ regelmässig ab, während von da an bei den stärkeren Verdünnungen (von 1—0,005% Fe) nur eine schwache Abnahme der Färbung zu konstatieren ist, so dass beispielsweise die Lösung mit 0,05% Eisen und die 5 mal verdünntere Lösung mit 0,01% nahezu gleichen Farbton aufweisen. Es muss somit ein bei Verdünnung der Lösungen wirkender, die Intensität der Färbung erhöhender Faktor vorhanden sein, als welcher nur die hydrolytische Dissociation in Säure und Ferrihydrat betrachtet werden kann. Dabei ist in Berücksichtigung zu ziehen, dass die Ferrisalzlösungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur stark hydrolytisch dissociiert sind, wie z. B. diejenigen der organischen Ferrisalze besonders des Acetates, sowie die Lösungen des kolloidalen Eisenoxydhydrates (Ferr. dialysat. liquid.), an Stelle der orangegelben und gelben Farbe der Lösungen der anorganischen Ferrisalze, auch bei grösserer Verdünnung eine nach dem roten Ende des Spektrums verschobene Färbung aufweisen. Die damit scheinbar im Widerspruch stehende Beobachtung, wonach das bei Verdünnung der Lösung mehr und mehr der Dissociation unterliegende Ferrichlorid seine Farbe von Orange nach Gelb zu verändert, ist daher wohl so zu deuten, dass die normale Färbung des nicht hydrolytisch dissociierten Ferrichlorids in verdünnter Lösung stark gelb nach Grün ist und bis zu einem gewissen Grade durch den Farbton des bei teilweiser Dissociation entstehenden Eisenoxydes modifiziert wird.

Was das Verhalten der Ferrichloridlösung bei Erwärmung (auf Wasserbad-Temperatur) betrifft, so zeigen die Versuche, dass die Farbstärke der kalten Lösungen bei höheren Konzentrationen in mäſsigem Grade, bei grossen Verdünnungen dagegen sehr bedeutend erhöht wird, was als ein Beweis dafür gelten kann, dass die hydrolytische Dissociation durch Erhitzung um so mehr beschleunigt wird, je schwächer der Eisengehalt der Lösungen ist. Bei Erwärmung verschiebt sich der Farbton regelmäſsig in der Richtung des roten Teiles des Spektrums, z. B. von **6** (Orange im zweiten Uebergang nach Gelb) nach **3** (Zinnober im zweiten Uebergang nach Orange). Im weiteren konnte die Beobachtung früherer Autoren, z. B. Flückiger's bestätigt werden, wonach bei relativ konzentrierteren Lösungen (0,5—10 % Fe) nach dem Erkalten die Färbung der ursprünglichen Lösung restituiert erscheint, während bei schwachen Lösungen (z. B. von 0,1 % Fe abwärts), die bei Erwärmung auftretende Farbe bei Abkühlung auf mittlere Temperatur entweder unverändert oder etwas abgeschwächt erhalten bleibt, eine Erscheinung, die eine Erklärung in der Annahme gefunden hat, dass bei stärkeren Lösungen die in der Wärme gebildeten Produkte der hydrolytischen Dissociation, Eisenoxyd und Säure, sich in der Kälte wieder vereinigen, wogegen bei den weitergehenden Verdünnungen eine solche Wiedervereinigung nicht mehr oder doch nur partiell erfolgt. Dass es sich aber auch hier vermutlich um verwickeltere Verhältnisse handelt, geht aus der mehrfach beobachteten Thatsache hervor, dass sowohl in der Kälte, als nach dem Erwärmen solcher stärkerer Lösungen, welche normaler Weise nach der Abkühlung wieder den anfänglichen Farbton annehmen, ohne ersichtlichen Grund eine spontane Dissociation mit sichtbarer Abscheidung von Eisenoxyd eintritt, während andererseits nach der Erwärmung schwacher Lösungen, die beim Erkalten dunkel bleiben, eine derartige Abscheidung regelmässig auszubleiben scheint. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ist mir bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

Die Frage der Farbveränderung der Ferrichlorid- und anderer Ferrisalzlösungen bei der Erwärmung — eine Veränderung, die in besonders auffälliger Weise in der bekannten Eigenschaft, nahezu farbloser Eisenoxydsalzlösungen, durch Erhitzen deutlich braungelbe Farbe anzunehmen, zu Tage tritt, — muss aber noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet werden, der vielleicht bis jetzt mehrfach übersehen worden ist und direkt auf frühere Beobachtungen Schönbein's zurückführt. Dieser Chemiker hat bei mehreren

Anlässen gezeigt, dass manche als Oxydationsmittel wirkende Verbindungen (Säuren, Oxyde und Salze) bei Erhitzung dunklere Färbungen annehmen, welche beim Erkalten wieder abblassen und dass mit dieser Veränderung eine Verstärkung des oxydierenden Vermögens Hand in Hand gehe. Er äusserte deshalb die Ansicht, dass in solchen Fällen die Temperaturerhöhung einerseits eine Lockerung der Sauerstoffbindung und Erhöhung der chemischen Thätigkeit und Beweglichkeit, andererseits eine fortschreitende Auslöschung der Lichtstrahlen bewirke und diese beiden Erscheinungen, als von gemeinsamer Ursache abhängig, mit einander enge verknüpft sein. Er hatte diese Art doppelter Beeinflussung auch bei den Eisenoxydsalzen konstatiert, die bekanntlich eine Reihe von Oxydationswirkungen (Guajak-Bläuung, Jodausscheidung aus Jodiden, Indigo-Bleichung usw.) äussern und gezeigt, dass sowohl Erwärmung als Gegenwart gewisser Verbindungen, so namentlich der schwefligen Säure gewisse Oxydationsreaktionen der Ferrisalze merklich beschleunigen und verstärken, und da die schweflige Säure schon in der Kälte selbst stark verdünnte, fast farblose Ferrisalzlösungen in ihrer Färbung ganz analog der Wärme verändert und besonders deren Oxydationsvermögen erhöht, glaubte er auch die Nachdunkelung hellgefärbter Eisenoxydsalzlösungen durch Erhitzung in erster Linie zu einer den Sauerstoff betreffenden intramolekularen Veränderung in Beziehung setzen zu sollen. Die Richtigkeit der Schönbein'schen Angaben über die Erhöhung gewisser Oxydationswirkungen der Ferrisalze durch Erwärmung ist auch bei dieser Arbeit durch wiederholte Versuche bestätigt worden und im weiteren zeigt der Inhalt einer Versuchsreihe über den Einfluss der schwefligen Säure auf Färbung und chemisches Verhalten der Ferrisalze (s. u.), dass die Einwirkung auf die Färbung durchaus derjenigen analog ist, welche die zweifellos mit fortschreitender Dissociation verbundene Erwärmung jener Lösungen zur Folge hat. Da nun aber die betreffenden Oxydationswirkungen bei den schon in der Kälte stark dissociierten Ferrisalzlösungen weit weniger ausgeprägt sind, so wird man zu der Annahme geführt, dass bei Erwärmung der Ferrisalze möglicherweise neben der Dissociation eine Lockerung des Sauerstoffs und eine Erhöhung seiner chemischen Beweglichkeit einhergeht und die Farbenänderungen von zwei verschiedenen Ursachen abhängig sind. Es wird übrigens später auf diesen Punkt nochmals zurückzukommen sein.

Da die hochkonzentrierten wässerigen Lösungen des Chloralhydrates (65—80%) nach neueren Erfahrungen[1]) mancherlei sehr eigentümliche Wirkungen äussern, war es nicht ohne Interesse, auch das Verhalten von Lösungen des einen oder anderen Eisensalzes in dieser Flüssigkeit zu konstatieren. Es zeigte sich dabei allerdings keine auffallende Abnormität. Die Färbung der kalten Lösungen des Ferrichlorids in konzentrierter Chloralhydratlösung (65%) stimmt mit derjenigen der kalten wässerigen Lösungen, abgesehen von einer erkennbaren Verschiebung nach dem wirklichen Gelb (bei den verdünnteren Lösungen) nahezu überein; dagegen wird durch Erwärmung die Färbung besonders der schwächeren Lösungen merklich weniger erhöht, als bei den wässerigen Lösungen, und zugleich erscheint der Farbton relativ wenig nach Rot zu verschoben. Es muss hieraus geschlossen werden, dass das Chloralhydrat dem Ferrisalze einen gewissen Schutz vor hydrolytischer Dissociation in der Wärme, teilweise wohl auch in der Kälte, gewährt und dass möglicherweise die auch hier bei Erwärmung auftretende Farbverstärkung vorzugsweise auf die oben angedeutete zweite Wärmewirkung, d. h. die mit Verdunkelung verbundene Erhöhung der oxydierenden Wirkung des Ferrisalzes zurückzuführen ist.

---

[1]) S. bes. R. **Mauch**, Ueber physikal.-chem. Eigenschaften des Chloralhydrates und deren Verwertung in pharm.-chem. Richtung. Inaug.-Dissert. Strassburg 1898.

Ferrisulfat.

Bekanntlich sind die Färbungen der Lösungen dieses Salzes bei gleicher Konzentration (bezw. gleichem Gehalt an Eisen) viel schwächer als bei Ferrichlorid, wie denn beispielsweise bei ½ % Fe-Gehalt die Lösung nur schwach gelblich und nicht stärker gefärbt erscheint, als eine Chloridlösung bei ½ pro Mille Eisengehalt. Die Färbung nimmt bei konzentrierteren Sulfatlösungen (10—½ % Fe-Gehalt) durch Verdünnung ungefähr in demselben Maſse ab, wie bei Chloridlösungen; da aber die verdünnteren Lösungen farblos sind, so lässt sich, abweichend von den erstgenannten, der Einfluss der Verdünnung bezw. der mit derselben Hand in Hand gehenden Dissociation hier nicht mehr konstatieren.

Durch Erwärmung wird die Färbung der Lösungen in ähnlichem Maſse wie bei Ferrichlorid verstärkt, sodass noch bei farblosen Lösungen von 1 pro Mille Fe-Gehalt bei Erhitzung wahrnehmbare Gelbfärbung eintritt. Die erwärmten konzentrierteren Lösungen (z. B. von 5—0,5 % Fe-Gehalt) nehmen, wie die Chloridlösungen, beim Erkalten wiederum die ursprüngliche Helligkeit der Farbe an, wogegen der Farbton nach Rot zu (von 6 Orange nach 5 Orange) verschoben bleibt. Verschiedene bis jetzt über die Natur der Ferrisulfatlösungen vorliegende Beobachtungen scheinen zwei nicht unwichtige Thatsachen zu beweisen; erstens, dass die Färbung der verschiedenen Eisenoxydsalze, abgesehen von der Wirkung der hydrolytischen Dissociation, in den in Frage kommenden Lösungsmitteln eine verschiedene ist, und zweitens, dass der Grad der Dissociation bei verschiedenen Ferrisalzen keineswegs gleiche Farbänderungen bedingt, falls wenigstens die auf dem magnetischen Verhalten der Eisensalze fussenden Angaben Wiedemann's (s. o.) als richtig anzuerkennen sind. Die Chloridlösung, die bei einer gewissen Konzentration durchschnittlich 10% des berechneten Eisenoxyds als Dissociationsprodukt des Eisensalzes enthält, ist erheblich dunkler gefärbt, als die Ferrisulfatlösung, die unter sonst gleichen Verhältnissen ca. 25% des Eisenoxydes in dissociiertem Zustande führt.

Ferrinitrat. (Normales Salz.)

Die wässerigen Lösungen dieses Salzes erscheinen schwächer gefärbt als die Chloridlösungen und zeigen bei stärkerer Konzentration annähernd die Färbungen der entsprechenden Sulfatlösungen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den beiden letztgenannten Ferrisalzen liegt jedoch darin, dass sowohl Verdünnung als besonders Erwärmung, bedeutend stärkere Dissociation und entsprechende Verdunklung der Farbe bewirken, als bei Chlorid und Sulfat. So erscheinen z. B. Lösungen von 1, $^1/_2$ und $^1/_{10}$% Eisengehalt nahezu gleich dunkel gefärbt, während bei den analogen Chloridlösungen erhebliche Unterschiede zu konstatieren sind; und ebenso ist eine erwärmte Lösung von **0,1** % Fe-Gehalt selbst noch stärker gefärbt als eine Chloridlösung von **1** % Fe-Gehalt bei gleicher Temperatur! Der Farbton ist bei den erwärmten Lösungen, dem Verhalten des Chlorides und Sulfates entsprechend, nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dieselbe orangerote Färbung nimmt bekanntlich, wie schon durch Beobachtungen von Schönbein bekannt ist, das an und für sich farblose Salz bei Erhitzung an, um nach der Abkühlung wieder farblos zu werden. Die scheinbar auffallende Erscheinung, dass die wässerigen Lösungen in der Kälte, im Gegensatze zu den Lösungen der bisher genannten Eisensalze, relativ lange, oft auf Wochen hin, klar bleiben, ist wohl zweifellos von dem schwer zu vermeidenden Ueberschusse an freier, den Salzkrystallen anhängender Säure herzuleiten. Dass sich im übrigen das Ferrinitrat auch noch nach anderer Richtung merkwürdig verhält, wird weiter unten zu erwähnen sein.

Ferriacetat. (Offizinelle Lösung.)

Wie längst bekannt, sind die Lösungen dieses, sowie mancher anderer organischer Ferrisalze viel dunkler gefärbt, als diejenigen der Salze der Mineralsäuren, eine Thatsache, die in neuerer Zeit mit der weitgehenden hydrolytischen Dissociation des Eisensalzes dieser Lösungen in Verbindung gebracht wird. So entspricht in der Farbstärke eine eigentümliche Wirkungen äussern, war es nicht ohne Interesse, auch das Verhalten von Lösungen des einen oder anderen Eisensalzes in dieser Flüssigkeit zu konstatieren. Es zeigte sich dabei allerdings keine auffallende Abnormität. Die Färbung der kalten Lösungen des Ferrichlorids in konzentrierter Chloralhydratlösung (65%) stimmt mit derjenigen der kalten wässerigen Lösungen, abgesehen von einer erkennbaren Verschiebung nach dem wirklichen Gelb (bei den verdünnteren Lösungen) nahezu überein; dagegen wird durch Erwärmung die Färbung besonders der schwächeren Lösungen merklich weniger erhöht, als bei den wässerigen Lösungen, und zugleich erscheint der Farbton relativ wenig nach Rot zu verschoben. Es muss hieraus geschlossen werden, dass das Chloralhydrat dem Ferrisalze einen gewissen Schutz vor hydrolytischer Dissociation in der Wärme, teilweise wohl auch in der Kälte, gewährt und dass möglicherweise die auch hier bei Erwärmung auftretende Farbverstärkung vorzugsweise auf die oben angedeutete zweite Wärmewirkung, d. h. die mit Verdunkelung verbundene Erhöhung der oxydierenden Wirkung des Ferrisalzes zurückzuführen ist.

Ferrisulfat.

Bekanntlich sind die Färbungen der Lösungen dieses Salzes bei gleicher Konzentration (bezw. gleichem Gehalt an Eisen) viel schwächer als bei Ferrichlorid, wie denn beispielsweise bei ½ % Fe-Gehalt die Lösung nur schwach gelblich und nicht stärker gefärbt erscheint, als eine Chloridlösung bei ½ pro Mille Eisengehalt. Die Färbung nimmt bei konzentrierteren Sulfatlösungen (10—½ % Fe-Gehalt) durch Verdünnung ungefähr in demselben Maſse ab, wie bei Chloridlösungen; da aber die verdünnteren Lösungen farblos sind, so lässt sich, abweichend von den erstgenannten, der Einfluss der Verdünnung bezw. der mit derselben Hand in Hand gehenden Dissociation hier nicht mehr konstatieren.

Durch Erwärmung wird die Färbung der Lösungen in ähnlichem Maſse wie bei Ferrichlorid verstärkt, sodass noch bei farblosen Lösungen von 1 pro Mille Fe-Gehalt bei Erhitzung wahrnehmbare Gelbfärbung eintritt. Die erwärmten konzentrierteren Lösungen (z. B. von 5—0,5 % Fe-Gehalt) nehmen, wie die Chloridlösungen, beim Erkalten wiederum die ursprüngliche Helligkeit der Farbe an, wogegen der Farbton nach Rot zu (von 6 Orange nach 5 Orange) verschoben bleibt. Verschiedene bis jetzt über die Natur der Ferrisulfatlösungen vorliegende Beobachtungen scheinen zwei nicht unwichtige Thatsachen zu beweisen; erstens, dass die Färbung der verschiedenen Eisenoxydsalze, abgesehen von der Wirkung der hydrolytischen Dissociation, in den in Frage kommenden Lösungsmitteln eine verschiedene ist, und zweitens, dass der Grad der Dissociation bei verschiedenen Ferrisalzen keineswegs gleiche Farbänderungen bedingt, falls wenigstens die auf dem magnetischen Verhalten der Eisensalze fussenden Angaben **Wiedemann's** (s. o.) als richtig anzuerkennen sind. Die Chloridlösung, die bei einer gewissen Konzentration durchschnittlich 10% des berechneten Eisenoxyds als Dissociationsprodukt des Eisensalzes enthält, ist erheblich dunkler gefärbt, als die Ferrisulfatlösung, die unter sonst gleichen Verhältnissen ca. 25% des Eisenoxydes in dissociiertem Zustande führt.

Ferrinitrat. (Normales Salz.)

Die wässerigen Lösungen dieses Salzes erscheinen schwächer gefärbt als die Chloridlösungen und zeigen bei stärkerer Konzentration annähernd die Färbungen der entsprechenden Sulfatlösungen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den beiden letztgenannten Ferrisalzen liegt jedoch darin, dass sowohl Verdünnung als besonders Erwärmung, bedeutend stärkere Dissociation und entsprechende Verdunklung der Farbe bewirken, als bei Chlorid und Sulfat. So erscheinen z. B. Lösungen von 1, $^1/_2$ und $^1/_{10}$ % Eisengehalt nahezu gleich dunkel gefärbt, während bei den analogen Chloridlösungen erhebliche Unterschiede zu konstatieren sind; und ebenso ist eine erwärmte Lösung von **0,1** % Fe-Gehalt selbst noch stärker gefärbt als eine Chloridlösung von **1** % Fe-Gehalt bei gleicher Temperatur! Der Farbton ist bei den erwärmten Lösungen, dem Verhalten des Chlorides und Sulfates entsprechend, nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dieselbe orangerote Färbung nimmt bekanntlich, wie schon durch Beobachtungen von **Schönbein** bekannt ist, das an und für sich farblose Salz bei Erhitzung an, um nach der Abkühlung wieder farblos zu werden. Die scheinbar auffallende Erscheinung, dass die wässerigen Lösungen in der Kälte, im Gegensatze zu den Lösungen der bisher genannten Eisensalze, relativ lange, oft auf Wochen hin, klar bleiben, ist wohl zweifellos von dem schwer zu vermeidenden Ueberschusse an freier, den Salzkrystallen anhängender Säure herzuleiten. Dass sich im übrigen das Ferrinitrat auch noch nach anderer Richtung merkwürdig verhält, wird weiter unten zu erwähnen sein.

Ferriacetat. (Offizinelle Lösung.)

Wie längst bekannt, sind die Lösungen dieses, sowie mancher anderer organischer Ferrisalze viel dunkler gefärbt, als diejenigen der Salze der Mineralsäuren, eine Thatsache, die in neuerer Zeit mit der weitgehenden hydrolytischen Dissociation des Eisensalzes dieser Lösungen in Verbindung gebracht wird. So entspricht in der Farbstärke eine

Acetatlösung mit 1% Fe-Gehalt einer Chloridlösung von 10% Gehalt, eine Lösung von 0,05% einer solchen von 0,5%, endlich eine Lösung von 0,01% Eisengehalt einer Chloridlösung von 0,1% Fe-Gehalt. Der Farbton erscheint bei diesen Lösungen stark nach Rot verschoben (Zinnober 1—3) und zeigt Analogie mit der Färbung der erwärmten Chlorid- und Nitratlösungen. Das Verhalten der Ferriacetatlösungen in der Wärme und ihre Tendenz, schon durch geringfügige Anstösse zur Abscheidung von Ferrihydrat veranlasst zu werden, ist in der analytischen Chemie hinlänglich beschrieben und stets praktisch verwertet worden. Während aber bei Erwärmung relativ konzentrierterer Lösungen sofort Trübung und nach kurzer Zeit Abscheidung des Eisenoxydes eintritt, so können sehr verdünnte Lösungen (z. B. von 0,01 bis 0,1% Fe-Gehalt) zunächst ohne Färbung erwärmt werden. Es findet dabei eine kaum bemerkbare Erhöhung der Färbung ohne Veränderung des Farbtones statt; die so behandelten Lösungen sedimentieren nach einiger Zeit, d. h. es scheidet sich das Eisenoxydhydrat aus der klar werdenden Flüssigkeit aus. Aus dem erwähnten Verhalten der Ferriacetatlösungen muss somit der Schluss gezogen werden, dass in denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur weitgehende hydrolytische Dissociation besteht.

Ferrum dialysat. liquid.

Die durch Dialyse von basischen Ferrisalzen gewonnenen Lösungen von Ferrihydrat zeigen bei gleichem Eisengehalt annähernd gleich starke Färbung wie die Acetatlösungen, mit etwas abweichendem Farbton. Die allmähliche Erwärmung derselben auf Wasserbadtemperatur bewirkt keine sichtbare Veränderung in Stärke und Ton der ursprünglichen Färbung.

II. Die Färbungen der alkoholischen Ferrisalzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur. (12°—15°.)[1]

Ferrichlorid.

Die Färbung der alkoholischen Lösungen dieses Salzes ist, wie die Beobachtung besonders bei der Herstellung pharmazeutisch-chemischer Präparate längst gelehrt hat, eine merklich stärkere, als diejenige der wässerigen Lösungen, sodass sich annähernd das Verhältnis: 5%ige spir. Lösung (5% Fe-Gehalt) = 10%ige sol. aq; 0,5%ige sol. spir. = 1%ige sol. aq.; 0,05%ige sol. spir. nahezu = 0,5%ige sol. aq. herausstellt;

---

[1] Bei den in Alkohol leicht löslichen Ferrisalzen wurde zur Lösung hochgradiger reiner Alkohol (97—98 Vol.-pCt.) verwendet, für die etwas konzentrierteren Lösungen des in Weingeist schwerer löslichen Sulfates dagegen die Stärke des Alkohols soweit nötig herabgesetzt.

es tritt somit die Differenz in der Stärke der Färbung bei verdünnteren Lösungen besonders deutlich hervor. Der Farbton weicht bei den konzentrierteren Lösungen von demjenigen der warmen wässerigen Lösungen, bei den stärkeren Verdünnungen auch von demjenigen der kalten wässerigen Lösungen ab und ist nach dem violetten Teile des Spektrums hin, resp. von Orange nach Gelb verschoben. Es muss darin ein Beweis für die Verschiedenheit der Wirkung der Erwärmung und des Alkohols gesehen werden und im weitern zeigen die optischen Eigenschaften der Ferrichloridlösungen in Verbindung mit den Versuchen Wiedemann's, nach denen die alkoholischen Lösungen dieses Salzes so gut wie garnicht dissociiert sind, dass dem Ferrichlorid in weingeistiger Lösung eine besondere und zugleich eine sehr intensive Färbung zukommt.

Ferrisulfat.

Die alkoholischen Lösungen dieses Eisensalzes zeigen gegenüber den wässerigen Lösungen eine sehr erhebliche Verstärkung der Färbung (so: 0,5%ige sol. spir. = 5%ige sol. aq., 0,1%ige sol. spir. = 1%ige sol. aq.). Dabei erscheint der Farbton im Vergleiche mit den kalten wässerigen Lösungen kaum verändert, gegenüber den erwärmten wässerigen Lösungen aber nach Gelb verschoben. Die Farbstärke nimmt bei den alkoholischen und wässerigen Lösungen in annähernd gleichem Verhältnisse ab. Im übrigen sind die weingeistigen Ferrisulfatlösungen längere Zeit, wenn auch nicht unbegrenzt, ohne Trübung und Sedimentierung haltbar.

Ferrinitrat.

Bei diesem Salze sind mehrere eigentümliche Verhältnisse hinsichtlich seiner alkoholischen Lösungen zu konstatieren. Abweichend von denjenigen der vorgenannten Eisensalze sind dieselben nach relativ kürzerer Zeit, d. h. innerhalb 3—4 Wochen nach ihrer Herstellung unter Ferrihydrat-Abscheidung vollkommen zersetzt. Die noch klaren frisch dargestellten Lösungen zeigen, mit den entsprechenden wässerigen Lösungen verglichen, eine starke Erhöhung der Färbung, wie daraus erhellt, dass die alkoholischen Lösungen mit 0,05 % Eisengehalt den 5%igen, diejenigen mit 0,01 % den 1%igen wässerigen Lösungen in der Farbstärke vollkommen entsprechen!, eine Differenz, die von keinem anderen der bekannteren Ferrisalze auch nur annähernd erreicht wird. Wie bei den wässerigen Lösungen, so stimmen auch hier bei einem Eisengehalt von 0,5—0,05 %, d. h. bei den weitergehenden Verdünnungen, die schwächeren Lösungen mit den 5mal stärkeren in der Färbung nahezu überein.

Was den Farbton betrifft, so erscheint derselbe, den wässerigen Lösungen gegenüber, bei den konzentrierteren Lösungen (5—0,5 % Fe) nach Zinnober—Orange verschoben, dem Farbtone der erwärmten wässerigen Lösungen entsprechend. Bei den verdünnteren Lösungen ist derselbe, von der Farbstärke abgesehen, für beide Lösungsmittel gleichbleibend. Bei den alkoholischen Lösungen von 0,01, 0,05 und 0,1 % Fe-Gehalt sind Farbton und Farbstärke, wenn auch nicht genau übereinstimmend, doch sehr ähnlich, was auf eine besonders starke Dissociation des Salzes gerade in seinen weingeistigen Lösungen hindeutet. Wahrscheinlich handelt es sich hier, wie bei den wässerigen Lösungen dieses und der übrigen Ferrisalze, um schwankende Kombinationen der Färbungen des dissociierten und des nicht dissociierten Salzes.

Ferriacetat.

Die alkoholischen Ferriacetatlösungen weichen weder in der Farbstärke, noch im Farbtone von den entsprechenden wässerigen Lösungen nachweisbar ab. Allerdings ist dabei bemerkenswert, dass nach den bei diesem Anlasse wiederholt gemachten Beobachtungen sämtliche weingeistige Acetatlösungen sich bei längerem (mehrmonatlichen) Stehen auf eine Färbung verdunkeln, die zwischen der Färbung der kalten frischen Lösung und derjenigen der erwärmten frischen Lösung liegt. Stärkere Lösungen (wie 0,5 und 1 % Fe) zeigen hierbei leichte Sedimentierung. Es muss somit geschlossen werden, dass der Dissociationsgrad in den frischen wässerigen und alkoholischen Lösungen als annähernd gleich anzunehmen ist, dass aber (in der Kälte) den alkoholischen Lösungen eine etwas grössere Tendenz zur Dissociation innewohnt.

III. Die Färbung der erwärmten alkoholischen Lösungen.

Ferrichlorid.

Bei diesem Salze bewirkt die Erwärmung auf annähernde Siedetemperatur des Alkohols eine bei nicht zu verdünnten Lösungen leicht wahrnehmbare Verstärkung der Färbung, welcher bei der Mehrzahl der Lösungen nach einigen Minuten eine leichtere oder etwas erheblichere Trübung folgt. Zugleich wird der Farbton von 6 Orange—7 Gelb nach 4—6 Orange verschoben und nähert sich somit dem roten Teile des Spektrums, eine Erscheinung, die auf eine Erhöhung hydrolytischer Dissociation hindeutet.

Ferrisulfat.

Die Erwärmung bewirkt bei den weingeistigen Ferrisulfatlösungen eine, wenn auch mässige, doch noch deutlich nachweisbare Verstärkung der Färbung, mit gleichzeitiger leichter Verschiebung des Farbtones nach Rot bezw. von $^5/_6$ Orange nach $^4/_5$ Orange. Nach der Abkühlung tritt nur bei Lösungen von mindestens 5 % Fe-Gehalt die Normalfärbung der kalten Lösung wieder ein, bei den schwächeren Lösungen bleibt die erlangte Färbung auch in der Kälte bestehen, was an das Verhalten verschiedener durch Wärme dissociierter wässeriger Ferrisalzlösungen erinnert.

Ferrinitrat.

Das Verhalten der alkoholischen Lösungen dieses Salzes in der Wärme ist in hohem Grade charakteristisch und deshalb vielleicht zu gewissen analytisch-chemischen Zwecken verwendbar.

Nach wenigen Minuten der Erwärmung tritt bei allen zu diesen Versuchen beigezogenen Lösungen (von 0,01 bis 1 % Fe-Gehalt), noch rascher als bei den wässerigen konzentrierteren Acetatlösungen, nahezu vollständige Dissociation ein unter Abscheidung von Ferrihydrat aus einer farblosen oder nahezu farblosen, salpetersäurehaltigen Flüssigkeit. Es geht daraus hervor, dass der Alkohol namentlich bei höherer Temperatur, hier mehr als bei den anderen Eisenoxydsalzen die Dissociation bezw. den Zerfall in Oxyd und Säure begünstigt. Erwähnung verdient im weiteren die Beobachtung, dass in den ersten Stadien der Erwärmung vor eintretender Trübung eine Verdunkelung der Farbe deutlich wahrnehmbar ist.

Ferriacetat.

Bei konzentrierteren alkoholischen Lösungen (von 1 % Eisengehalt und mehr) tritt bei Erwärmung sofortige Trübung mit nachfolgender Sedimentierung ein; bei verdünnteren Lösungen ist eine sehr merkliche Verstärkung der Färbung zu beobachten, ohne dass der Farbton verschoben wird. Auch bei diesen Lösungen stellt sich bald nach der Erwärmung zunächst leichte Sedimentierung ein. Es beweisen die betreffenden Versuchsreihen, dass auch bei diesem Eisensalze durch den Alkohol die Dissociation bei höherer Temperatur gefördert wird.

IV. Einfluss der Erwärmung, sowie des Alkohols auf die Intensität gewisser chemischer Reaktionen der Ferrisalze.

Ohne auf die wichtige Frage des Einflusses der sog. elektrolytischen Dissociation oder „Ionisierung“ der Salze auf den Verlauf chemischer Reaktionen hier weiter einzutreten, seien im nachstehenden eine Reihe von Beobachtungen wiedergegeben, welche die bisherigen Erfahrungen zu ergänzen und zu bestätigen geeignet sind, wonach die

Reaktionsfähigkeit in Bezug auf die wichtigeren Reaktionen der Eisenoxydsalze um so geringer wird, je mehr sich die gelösten Ferrisalze im Zustande weitgehender hydrolytischer Dissociation befinden, wie dies bei Ferriacetat und anderen organischen Ferrisalzen der Fall ist.

Die Versuche waren so angeordnet, dass jeweilen 1 cm^3 der Reagenzlösung mit 5 cm^3 der Eisensalzlösung entweder kalt oder nach Erwärmung auf Wasserbad-Temperatur gemischt und die Reaktionsmischung sodann, wie bei den übrigen Versuchsreihen in einer 1 cm hohen Schicht über weisser Fläche auf ihre Farbe geprüft wurde. Dabei wurden die Reagenzlösungen (Ferrocyankalium, Rhodanammonium, Salicylsäure und Gallusgerbsäure) bei den Eisenlösungen No. 1—4 (0,5 bis 10% Fe) in 2%iger, bei den Eisenlösungen 4—8 (0,005 bis 0,1% Fe) in 1%iger Stärke angewendet, wobei die Stärke der auftretenden Reaktionsfärbungen von selbst zu einer Einschränkung der vergleichenden Beobachtungen auf die schwächeren Ferrisalzlösungen führte. Selbstverständlich schwanken bei dem angeführten Verfahren innerhalb einer Versuchsreihe die quantitativen Verhältnisse hinsichtlich des Ueberschusses des Eisensalzes oder des Reagens innerhalb ziemlich weiter Grenzen; es handelte sich jedoch bei diesen Versuchen nicht um eine Vergleichung der Reaktionsfärbungen bei verschiedenen Verdünnungen eines bestimmten Ferrisalzes unter genau gleichem Gewichtsverhältnis von Reagens und Salz, sondern um eine Vergleichung der unter sonst gleichen Umständen entweder in wässeriger oder alkoholischer Lösung und entweder bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur eintretenden Reaktionen in speziellem Hinblick auf den Einfluss der Dissociation auf die Intensität der fraglichen Reaktionen.

Zwei den Ferrisalzen noch in grosser Verdünnung zukommende Reaktionen, die Bläuung der Guajakharzlösung sowie die Bläuung der jodidhaltigen Stärkelösung wurden in einzelnen Fällen konstatiert, konnten aber zu vergleichenden Versuchen nicht durchgehend herangezogen werden, da bekanntlich beide Reaktionen durch Temperaturerhöhung infolge Veränderung der Reaktionsprodukte (Guajakblau und Jodstärke) stark beeinflusst werden und bei den alkoholischen Lösungen ebenfalls die Behinderung der Jodamylumbildung, sowie bemerkbare Reduktionswirkungen überschüssigen Alkohols auf das Guajakblau in Frage kommen.

Behufs Vergleichung mit dem Verhalten der verschiedenen Ferrisalze wurde eine Versuchsreihe mit Lösungen löslichen bezw. kolloidalen Eisenoxydes (Ferr. dialysat. liq.) von 0,01 bis 0,1 % Fe-Gehalt durchgeführt, welche ergab, dass

1. bei der Ferrocyankalium-Reaktion nur eine grünliche Färbung,

2. bei der Salicylsäure-Reaktion keine Veränderung,

3. bei der Rhodansalz-Reaktion keine Farbveränderung, bezw. höchstens eine schwache Rötung,

4. bei der Tannin-Reaktion ebenfalls keine Farbveränderung, höchstens eine bräunliche Verfärbung,

5. bei der Guajak-Reaktion eine grünliche Färbung bis höchstens sehr schwache Bläuung,

6. bei der Jodkaliumstärke-Reaktion keine Veränderung eintritt, wie dies seit längerer Zeit für dieses Präparat und ähnliche Formen des löslichen Eisenoxydes schon bekannt ist. Unter Verweisung auf die Einzelheiten der am Schlusse zusammengestellten Versuche mögen nachstehend nur einige Hauptergebnisse der einschlägigen Beobachtungen angegeben werden.

Einfluss der Erwärmung.

Bei der Reaktion mit Ferrocyankalium bewirkt die Erwärmung eine erhebliche Abschwächung der Reaktionsfärbung, ganz besonders bei Ferrichlorid. Es verdient hierbei Erwähnung, dass bei mittlerer Temperatur das Ferrichlorid eine viel stärkere Reaktion ergiebt, als Sulfat, Nitrat und Acetat.

Die Rhodansalz-Reaktion erleidet ebenso durch Anwendung höherer Temperatur erhebliche Abschwächung der Färbung und ist bei den Acetatlösungen in der Kälte, wie in der Wärme gänzlich aufgehoben. Auch diese Reaktion tritt in der Kälte bei den Eisenchloridlösungen stärker ein, als bei Sulfat und Nitrat.

In bedeutendem Maſse wird durch die Wärme die Salicylsäure-Reaktion und zwar gleichfalls im Sinne der Abschwächung beeinflusst, und zwar namentlich bei Ferrichlorid; bei diesem Salze tritt in mittlerer Temperatur die Reaktion in erheblich stärkerem Maſse ein, als bei dem Nitrate, besonders aber bei dem Sulfate und Acetate.

Was endlich die Tannin-Reaktion betrifft, so erfolgt dieselbe bei den Chlorid- und Sulfatlösungen in annähernd gleicher Stärke, etwas schwächer bei Ferrinitrat und nur in ganz geringem Maſse bei Ferriacetat. Die Erwärmung der Flüssigkeiten vor ihrer Mischung zur Reaktion hat eine starke Abschwächung der letzteren zur Folge, und zwar am meisten bei Chlorid und Sulfat, in geringerem Maſse bei Nitrat und in kaum sichtbarer Weise bei Acetat.

Die oben erwähnten Resultate können als Beweis dafür gelten, dass die fortschreitende hydrolytische Dissociation auf die genannten Reaktionen eine Hemmnungswirkung ausübt. Andererseits aber vermag, wie ich in Bestätigung früherer schon angeführter Angaben Schönbein's hervorheben will, die Erwärmung gewisse Oxydationswirkungen der anorganischen Eisenoxydsalze, wie namentlich die Entfärbung der Indigolösung durch Oxydation des Indigoblaus in auffälliger Weise zu verstärken und in dieser Richtung eine aktivierende Wirkung auf die Ferrisalze auszuüben.[1])

Einfluss des Alkohols.

Bei diesen Versuchsreihen war die Ferrocyankalium-Reaktion wegen Ausscheidung des Reagens in weingeistiger Lösung ausgeschlossen. Es wurden lediglich die Rhodansalz-, Salicylsäure und Tanninreaktion, sowie behufs Feststellung des Verhaltens der einzelnen Ferrisalze auch die Guajak-Reaktion vorgenommen.

Was die Rhodansalz-Reaktion betrifft, so bewirkt die Anwendung des Alkohols als Lösungsmittel für das Eisensalz und das Reagens bei sämtlichen Ferrisalzen eine erhebliche Erhöhung der Intensität der Reaktion, in erster Linie bei Ferrichlorid (so z. B. bei einer Chloridlösung von 0,01 % Fe-Gehalt von 30 Karmin k/l der wässerigen Lösung zu 30 Karmin c der alkoholischen Lösung). Bei Ferrisulfat und -Nitrat äussert sich die Erhöhung etwas schwächer, aber in nahe übereinstimmender Weise, während bei Ferriacetat die verdünnteren alkoholischen Lösungen mit Rhodansalz ebensowenig reagieren, wie die wässerigen Lösungen.

Die Salicylsäure-Reaktion wird bei Ersetzung wässeriger durch alkoholische Lösungen in erheblichem Maſse verstärkt, jedoch nur bei den Chlorid- und Sulfatlösungen, während bei den Lösungen des Ferrinitrates eine ebenso auffallende Abschwächung der Reaktion beobachtet wird. Auch bei Ferriacetat findet in alkoholischer Lösung eine Erhöhung der Intensität der Reaktion statt; als bemerkenswert für die Acetatlösungen möge an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass dieselben in kalter und warmer wässeriger, sowie in alkoholischer Lösung auf Ferrocyankalium, Salicylsäure und Gallusgerbsäure, dagegen nicht auf Rhodansalz reagieren.

Bei der Tannin-Reaktion bewirkt Alkohol bei den 3 Salzen Chlorid, Sulfat und Acetat eine merkliche Erhöhung der Färbung wogegen sich bei Ferrinitrat, ebenso wie für die Salicylsäurereaktion eine erhebliche Abschwächung zeigt.

Diese Verhältnisse legen wohl die Erklärung nahe, dass in kalten alkoholischen Lösungen des Ferrichlorides, -Sulfates und selbst

---

[1]) Es wurde beobachtet, dass eine derartige Aktivierung durch Erwärmung nicht allein bei den wässerigen Lösungen, sondern auch bei denjenigen in Alkohol, sowie in konzentrierter Chloralhydratlösung zu konstatieren ist.

Acetates, wenigstens in der ersten Periode nach der Herstellung, die hydrolytische Dissociation eine ersichtlich geringere als bei den entsprechenden wässerigen Lösungen ist und damit günstigere Bedingungen für das Zustandekommen der angeführten Reaktionen gegeben sind, während dagegen bei den alkoholischen Ferrinitratlösungen ein höherer Grad der Dissociation zu bestehen scheint, als bei den wässerigen, was nach dem Gesagten eine Verminderung der Intensität der verschiedenen Reaktionen bedingen muss.

Rätselhaft und mit vorstehender Annahme in scheinbarem Widerspruche stehend, bleibt dabei die Beobachtung, dass die Rhodan-Reaktion in der weingeistigen Nitratlösung, gegenüber der wässerigen, erhöht wird, während andererseits die hydrolytisch offenbar stark dissociierte wässerige Acetatlösung auf Rhodanlösung, wenigstens in den stärkeren Verdünnungen nicht reagiert.

In Beziehung auf die Guajak-Reaktion (Bläuung der weingeistigen Guajakharzlösung) zeigen sich bei den verschiedenen Ferrisalzen ebenfalls gewisse Unterschiede, die bis jetzt teilweise übersehen worden sind, da bei diesen Reaktionen meist nur das Eisenchlorid in Frage kommt. Während die wässerigen Lösungen des Ferrichlorides, Sulfates und Nitrates, insbesondere das erstgenannte Salz unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen mit Guajakharzlösung selbst in den starken Verdünnungen von 0,01—0,05 % Fe-Gehalt noch eine tiefblaue, ja selbst bei 0,005 % Fe noch eine deutliche Färbung ergeben, wogegen die Acetatlösungen gleicher Konzentration, gleichgiltig, ob wässerig oder alkoholisch, keine Reaktion oder höchstens grünliche Verfärbung bewirken, verhalten sich die alkoholischen Lösungen der genannten Salze insofern etwas verschieden, als die Lösungen des Chlorides und Nitrates auch in starker Verdünnung die Guajaklösung tief blau färben, wobei jedoch bei Ferrichlorid das Reaktionsgemisch sehr bald, bei Ferrinitrat sofort wieder entbläut erscheint; eine Veränderung, welche bei Anwendung wässeriger Eisensalzlösungen ebenfalls beobachtet wird, jedoch merklich langsamer vor sich geht. Die alkoholischen Sulfatlösungen verhalten sich eigentümlicherweise indifferent gegen Guajaklösung, während die wässerigen Lösungen tiefblaue Reaktionsfärbung ergeben. Aus dem oben erwähnten Unterschiede der wässerigen und alkoholischen Lösungen muss u. a. wohl der Schluss gezogen werden, dass dem Alkohol eine nicht zu übersehende Reduktionswirkung gegenüber dem gebildeten Guajakblau zukommt.¹)

---

¹) Ueber die Reduzierbarkeit des Guajakblaus werden demnächst von E. Paetzold in einer im hiesigen Institute ausgeführten Arbeit (Inaug.-Dissertation) weitere Angaben gemacht werden, welche zur Erklärung verschiedener bei der Guajakreaktion längst beobachteter Erscheinungen dienen können.

V. Einfluss der Haloidsalze auf die Färbung der wässerigen und alkoholischen Eisenoxydsalzlösungen.

Nach den vielfachen Beobachtungen, welche im Laufe der Zeit, nicht zum wenigsten von Schönbein, über gewisse merkwürdige chemische oder physikalisch-chemische Wirkungen von Haloidsalzen gemacht worden sind, war es von einigem Interesse, durch eine bosondere Versuchsreihe festzustellen, ob diese Verbindungen auch die Färbung der wässerigen und alkoholischen Ferrisalzlösungen in irgend einer Weise beeinflussen; dies um so mehr, als nach einigen Angaben der Litteratur solche Lösungen in Verdünnungen, welche bei reinem Wasser bis zur Farblosigkeit gehen, bei Gegenwart von Haloidsalz noch deutlich bemerkbare Gelbfärbungen aufweisen sollen. Die im folgenden in aller Kürze wiederzugebenden Resultate der betreffenden Beobachtungen zeigen, dass ein solches Verhalten wenigstens im Rahmen der vorgenommenen Versuche nicht zu konstatieren war und dass die betreffenden Aussagen sich vermutlich mehr auf den Farbton als auf die Intensität der Färbung beziehen.

Hinsichtlich der Ausführung der Beobachtungen ist zu bemerken, dass die wässerigen Lösungen teils Chlorammonium, teils Bromkalium enthielten und zwar bei 5% Fe-Gehalt und mehr je 5%, bei 1% Fe-Gehalt und darunter je 1% dieser Salze, während die alkoholischen Lösungen bei 1% Fe-Gehalt und darunter je 1% Bromsalz (unter Verdünnung des Alkohols mit wenig Wasser) enthielten.

Was zunächst die wässerigen Lösungen der Ferrisalze betrifft, so war (abgesehen von dem in den Tabellen angeführten Verhalten des Nitrates) ein Unterschied zwischen den Chlorammonium und den Bromkalium enthaltenden Lösungen nicht zu konstatieren. Bei den Chloridlösungen konnte eine, allerdings nur sehr mässige (bei den stark verdünnten Lösungen kaum mehr wahrnehmbare) Abschwächung der Färbung beobachtet werden, wogegen bei den Ferrisulfat-Lösungen eine Einwirkung der Haloidsalze auf Farbstärke oder Farbenton überhaupt nicht ersichtlich war. Bei den Nitrat-Lösungen ergab sich ebensowenig eine Wirkung auf die Intensität der Färbung, dagegen liess sich eine leichte Verschiebung des Farbtones (von 5 Orange auf 6 Orange[1]) beobachten; bei den Acetat-Lösungen endlich bewirken die Haloidsalze (resp. Bromkalium) eine unerhebliche Abschwächung der Farbstärke und ebenso eine unbedeutende Verschiebung des Farbtones (von 3 Zinnober nach 4—5 Orange). Etwas auffallender ist, wenigstens teilweise, der Einfluss der Haloidsalze auf Farbstärke und Farbton der alkoholischen Ferrisalzlösungen. Bei den Chlorid-Lösungen findet eine zwar nicht erhebliche, jedoch immerhin sichtbare Abschwächung der Färbung statt und gleichzeitig eine deutlich wahrnehmbare Verschiebung des Farbtones und zwar in umgekehrtem Sinne wie bei einigen wässerigen Eisenlösungen, nämlich von 6 Orange bis 7 Gelb nach 3 Zinnober bis 4 Orange. Auf die Färbung der Sulfat-Lösungen bleiben die Haloidsalze ohne Einwirkung, wogegen die Ferrinitrat-Lösungen (in den Lösungen mit 1 und 0,5% Fe-Gehalt) eine schwache Erniedrigung der Farbstärke erleiden, wobei teilweise, wie bei Chlorid, eine analoge Verschiebung des Farbtones zu beobachten ist (von 4—5 Orange nach 3 Zinnober). Endlich ist auch bei den Acetat-Lösungen noch eine wenig erhebliche, aber sichtliche Erniedrigung der Farbintensität zu verzeichnen, ausserdem auch eine leichte Verschiebung des Farbtones (von 1—3 Zinnober nach 4—5 Orange), somit in gleichem Sinne wie bei den wässerigen Acetatlösungen.

---

[1] S. die Zusammenstellung der verschiedenen Farben bei den Tabellen.

In welcher Weise die erwähnten, bei den wässerigen und alkoholischen Eisenoxydsalz-Lösungen durch Gegenwart von Haloidsalz bewirkten, wenn auch wenig auffallenden Abschwächungen der Farbstärke, sowie die teilweise im entgegengesetzten Sinne verlaufenden Verschiebungen des Farbtones zu erklären, bezw. in wie weit dieselben auf einen schützenden Einfluss hinsichtlich der fortschreitenden hydrolytischen Dissociation oder aber, in den anderen Fällen, auf eine Begünstigung derselben zurückzuführen sind, wage ich nicht zu entscheiden, glaube vielmehr, dass dies erst dann möglich sein wird, wenn auch noch das Verhalten der haloidsalzhaltigen Lösungen der Ferrisalze in der Wärme nach genauen Methoden festgestellt ist. Vorversuche, die in dieser Richtung vorgenommen wurden, scheinen anzudeuten, dass wenigstens bei einzelnen Ferrisalzen, z. B. dem Chlorid, die Wärme auf die haloidsalzhaltigen, wässerigen und alkoholischen Lösungen in analogem Sinne wie auf die reinen Lösungen einwirkt, nämlich bei beiden Gruppen von Lösungen eine Erhöhung der Intensität der Färbung und ausserdem eine Verschiebung des Farbtones nach Rot hin verursacht. Doch ist die erstere Wirkung bei den wässerigen Lösungen, die Haloidsalze enthalten, eine relativ geringere als bei den reinen Lösungen und auch die Verschiebung des Farbtones ist sowohl bei den wässerigen als alkoholischen Lösungen eine etwas schwächere.

Selbstverständlich kommen bei Zusätzen von Haloidsalz zu Ferrisalzlösungen auch solche Farbveränderungen in Frage, welche eventuell durch Entstehung von gewissen Doppelsalzen eintreten können und überdies sind möglicherweise auch anderweitige teils bekannte teils unbekannte eigentümliche physikalisch-chemische Eigenschaften der

Haloidsalze zu berücksichtigen von denen die ersteren unter anderen besonders von Schönbein[1]) mitgeteilt worden sind.

VI. Einwirkung der schwefligen Säure auf die Färbung, sowie auf das Bleichvermögen von Ferrisalzen (gegen Indigo).

Wie an früherer Stelle, bei Besprechung der Farbveränderungen durch Erwärmung, angedeutet, gehen die den Schluss der Versuchsreihen bildenden Beobachtungen über den Einfluss der schwefligen Säure auf eine Anregung zurück, welche durch C. F. Schönbein's wiederholte Versuche über chemische und physikalische Eigenschaften der Eisensalze, besonders aber durch eine Arbeit[2]) gegeben war, in welcher er gezeigt hatte, dass die genannte Säure bei den Ferrisalzen eine Erhöhung der Färbung bewirkt (— wie denn diese Verbindung unter anderm auch in den farblosen Lösungen verschiedener Jodide sowie der Jodwasserstoffsäure Gelbfärbung hervorruft —) und dass mit dieser Veränderung eine starke Steigerung des Bleichvermögens gegenüber Indigolösung verbunden ist, während die Ferrisalze in ihren reinen, wässerigen Lösungen die Indigolösung zwar ebenfalls schon in der Kälte, jedoch nur langsam durch Oxydation des Indigoblaus zu Isatin entfärben.

Weil jedoch s. Z. Schönbein, wie aus seiner Abhandlung zu ersehen, seine Versuche mit Eisenchloridlösungen angestellt und ausserdem über die Natur der Farbveränderungen, welche die schweflige Säure verursacht, keine näheren Angaben gemacht hatte, erschien es wünschenswert, seine Mitteilungen durch Ausdehnung der Beobachtung auf die übrigen Ferrisalze zu ergänzen und überdies zu untersuchen, welche Analogie zwischen der Wirkung der schwefligen Säure und derjenigen der Erwärmung auf die Färbung der Salze bestehen? Letzteres namentlich mit Rücksicht auf die schon erwähnte Frage, in wie weit die in der Wärme je beobachtende Farbänderung der Ferrisalze auf zwei Ursachen: Dissociation in Säure und lösliches Eisenoxyd und Aktivierung bezw. Lockerung des Eisenoxydsauerstoffes des Eisensalzes zurückgeht?

---

[1]) S. Schönbein: Weitere Beitr. z. näheren Kenntnis des Jods, Broms u. Chlors; Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. **88** (1862), S. 469; sowie meine Abhandlgn.: 1) Ueber einige chemische und physikalische Eigenschaften des Cyanins; Wittstein's V.-J.-Schr. f. pr. Pharm. 1871, Bd. XX, 191 und 2) Beiträge zur Kenntnis der Lösungen; Wittstein's V.-J.-Schr. f. prakt. Pharm. 1872, Bd. XXI, Heft IV.

[2]) Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze etc., Verh. d. naturf. Ges. Basel III (1862), S. 408; auch in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. **89**, S. 1.

Nachdem eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Eisenoxydsalzlösungen von abwechselnder Konzentration, in Bestätigung der Angaben Schönbein's, gezeigt hatte, dass die Erwärmung dieser Lösungen die Energie der Zerstörung des Indigofarbstoffes, im Vergleiche zu kalten Lösungen (10—15°) unter sonst gleichen Verhältnissen sehr merklich erhöht, (und zwar sowohl bei Lösungen der Salze in Wasser als in Alkohol oder z. B. in Chloralhydratlösung), wurden die Versuche über die Wirkung der schwefligen Säure mit Hilfe von wässerigen Lösungen dieser Substanz in der Weise vorgenommen, dass den wässerigen Ferrisalzlösungen von 0,5% Fe-Gehalt aufwärts soviel schweflige Säure zugesetzt wurde, dass deren Prozentgehalt (auf Schwefligsäure-Anhydrid bezogen) ca. 0,5 betrug, während bei den schwächeren Eisensalzlösungen (von 0,1% Fe abwärts) nur ein Zusatz von $^1/_{10}$% SO_2 erfolgte.

In Bezug auf die durch die schweflige Säure bewirkte Farbänderung konnte festgestellt werden, dass im allgemeinen bei Ferrichlorid, Ferrisulfat und Ferrinitrat, besonders bei den beiden letztgenannten anorganischen Ferrisalzen, eine, wenn auch nicht sehr bedeutende, doch sehr leicht sichtbare Verstärkung der Färbung eintritt, während bei Acetat diese Verstärkung nur eine relativ geringe und bei stärker verdünnten Lösungen nicht mehr wahrnehmbar ist. Der Einfluss der schwefligen Säure erhellt u. a. daraus, dass bei Ferrichlorid- und Ferrinitratlösungen von bloss $^1/_{2000}$ Fe-Gehalt, bei Sulfatlösungen von $^1/_{1000}$ Fe-Gehalt in allen drei Fällen noch eine deutlich bräunlich gelbe Färbung (4 Orange t/u) zu konstatieren ist, wogegen die reinen wässerigen Lösungen vollkommen oder nahezu farblos sind [1]. Hinsichtlich der Verschiebungen des Farbtones wurde konstatiert, dass dieselbe im ganzen im gleichen Sinne wie bei der Erwärmung der wässerigen Ferrisalzlösungen erfolgt, wenn auch der Grad der Verschiebung unter den hier befolgten Versuchsbedingungen nicht immer genau derselbe ist. So ergab die Beobachtung für Chlorid einen Uebergang des Farbtones von 4—6 Orange nach 3 Zinnober bis 4 Orange (bei Erwärmung nach 3 Zinnober), für Sulfat von 5 bis 6 Orange nach 2—3 Zinnober (bei Erwärmung nach 5 Orange), für Nitrat von 5 Orange nach 2 Zinnober — 4 Orange (bei Erwärmung nach 3 Zinnober). Aus den Versuchsdaten (s. Tabellen) ergiebt sich, dass bei Ferrisulfat durch die schweflige Säure nicht allein die stärkste Erhöhung der Färbung, sondern auch die erheblichste Verschiebung des Farbtones bewirkt wird.

---

[1] Alle Angaben über Farblosigkeit von Eisensalzlösungen beziehen sich hier auf die speziellen Versuchsbedingungen, d. h. Beurteilung einer wenige Gramme betragenden Flüssigkeit über weisser Fläche.

Den durch schweflige Säure in ihrer Färbung modifizierten Eisensalzlösungen kommt nun auch, wie es bereits Schönbein (l. c.) beobachtet hat, eine bedeutend höhere Aktivität in Bezug auf verschiedene Oxydationswirkungen zu. Es gilt dies u. a. namentlich von dem Verhalten gegen Indigolösung, welche erwähntermafsen von Ferrisalzlösungen, besonders bei schwächerer Konzentration, nur relativ langsam entbläut wird, falls eine nicht zu verdünnte, vielmehr stark blaue Lösung zur Verwendung gelangt. In der That zeigten die Versuche, dass sämtliche SO_2-haltige Eisenoxydsalzlösungen, wenn auch nicht immer sofort, doch innerhalb der relativ kurzen Frist von 5 Minuten wechselnde Mengen ein und derselben Indigolösung zu entbläuen vermochten, während die reinen Eisensalzlösungen die gleiche Wirkung erst innerhalb der 10—50fachen, ja oft 100fachen Zeit hervorbringen.

In auffälligstem Grade äussert sich die aktivierende Wirkung der schwefligen Säure bei Eisenchlorid und Ferrisulfat, deren Lösungen von 0,5—5 % Fe-Gehalt je das 10—25fache Volum Indigolösung nach wenigen Minuten entfärben, während die normalen Lösungen diese Veränderung durchschnittlich erst in einem Zeitraum von 200—250 Minuten zu bewirken vermochten. Eigentümlicher Weise verhält sich bei der in Frage stehenden Oxydationswirkung die Ferrinitratlösung der Ferriacetatlösung analog. Beide mit schwefliger Säure versetzte Lösungen vermögen, mit den beiden erstgenannten Lösungen verglichen, höchstens den fünften bis zehnten Teil obiger Mengen von Indigolösung in der gleichen Zeit zu entbläuen und bedürfen zur Entbläuung grösserer Mengen dieser Lösung nahezu derselben Zeit wie die reinen, keine schweflige Säure führenden Lösungen.

Endlich ergab sich aus Versuchen mit löslichem Eisenoxyd (Ferr. dialysat. liquid.), dass auch die Lösungen kolloidalen Ferrihydrates, bei welchen allerdings eine Farbveränderung durch schweflige Säure wegen unvermeidlicher Trübung nicht festzustellen ist, und welche auch in erwärmtem Zustande keine erhöhte Bleichkraft der Indigolösung gegenüber äussern, bezw. sicher erkennen lassen, durch Zusatz schwefliger Säure in dem angegebenen Sinne aktiviert werden, was ungefähr in demselben Mafs wie bei den Acetat-Lösungen geschieht. Es ist nicht unwahrscheinlich, muss aber durch besondere Versuche noch festgestellt werden, dass auch die übrigen löslichen organischen Ferrisalze sich dem Acetate analog verhalten, jedenfalls mit Ausnahme des Ferrioxalates, bei welchem Salze schon 1855[1]) von Schönbein höchst merkwürdige und abnorme Verhältnisse nach verschiedenen Richtungen beobachtet worden sind. Die schon früher beschriebene, hier von neuem bestätigte beschleunigende und verstärkende Wirkung einer stark reduzierenden Substanz wie der schwefligen Säure auf gewisse Oxydationsvorgänge resp. die oxydierenden Wirkungen gewisser Salze ist nicht die einzige ihrer Art; es sind vielmehr, wiederum im Anschlusse an frühere Angaben Schönbein's, in letzter Zeit eine Anzahl analoger Einflüsse, sowohl bei der schwefligen Säure, als bei anderen Substanzen aufgefunden worden, über welche hier oder anderswo in einer besonderen Mitteilung zu berichten sein wird.

---

[1]) Ueber ein eigentümliches Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxyd. Verh. d. naturf. Ges. Basel I (1855), S. 239; Erdmann's Journ. f. pr. Ch. 66 (1855), S. 275.

Damit schliesse ich die Besprechung der über die Ferrisalze angestellten Beobachtungen, wohl wissend, dass denselben, ähnlich wie manchen Schönbein'schen Untersuchungen, da oder dort der Vorhalt gemacht werden mag, dass dieselben mehr auf qualitative Verhältnisse gerichtet und allzuwenig mit scharfen quantitativen Hilfsmitteln durchgeführt seien. Ich glaube aber annehmen zu dürfen, dass sie wenigstens zur Kenntnis einiger neuer Thatsachen geführt haben, welche, mit den Präzisionsmethoden der physikalischen Chemie weiter verfolgt, zur Förderung des wissenschaftlichen Materiales beitragen und so zum mindesten mittelbaren Nutzen stiften können.

Strassburg, im März 1901.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

138. Ueber rechtsdrehendes sec. Butylamin.

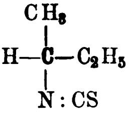
(Erste Mitteilung.)

Von J. Gadamer.

Vor einiger Zeit[1]) habe ich in einer ausführlichen Mitteilung über das Löffelkrautöl berichtet, dass nicht nur das Löffelkrautöl selbst, sondern auch seine Derivate, die Thioharnstoffe, optische Aktivität, nämlich Rechtsdrehung, aufweisen. Eine Ausnahme machte das auf verschiedene Weise aus dem sec. Butylsenföl dargestellte Butylamin, bei dem optische Aktivität nicht beobachtet werden konnte. Dies Verhalten musste einigermafsen auffällig erscheinen, da bei dem Uebergang des sec. Butylsenföls in sec. Butylamin die mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome direkt verbundenen Atome nicht angegriffen werden, wie aus folgenden Formelbildern ohne weiteres ersichtlich ist:

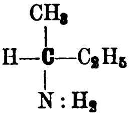
---

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, 92 ff.



$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-C_2H_5 \\ | \\ N:CS \end{array}$$

sec. Butylsenföl.

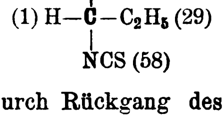


$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-C_2H_5 \\ | \\ N:H_2 \end{array}$$

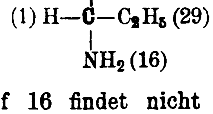
sec. Butylamin.

Es konnten daher, die Richtigkeit der Beobachtungen vorausgesetzt, nur die bei der Darstellungsweise angewandten Reagenzien racemisierend auf das primär gebildete aktive Butylamin eingewirkt haben. Es wurden infolge dessen bereits damals die Methoden, welche zur Ueberführung des Butylsenföls in Butylamin dienen können, in der verschiedensten Art modifiziert und zwar derart, dass möglichst milde Reagenzien zur Anwendung kamen. So wurde der nascierende Wasserstoff, der ja mit Senfölen nach der Gleichung $RNCS + 4H = RNH_2 + CSH_2$ reagiert, aus Zink und Schwefelsäure, aus Zink und Essigsäure, aus Aluminiumamalgam entwickelt. Die durch Reduktion entstandene Base wurde nach der Entfernung des Thioformaldehyds durch Ausschütteln mit Benzol, durch Natriumbikarbonat in Freiheit gesetzt und durch Destillation isoliert. Die Lösung der Base, welche im wesentlichen als Karbonat vorlag, durch Salzsäure genau neutralisiert, vorsichtig eingeengt und dann polarisiert. Es wurde jedoch in allen Fällen entweder keine oder eine schwache Linksdrehung beobachtet. Letztere hielt ich damals für eine irrtümliche Ablesung, da ich von dem stark rechtsdrehenden Butylsenföl auch ein stark rechtsdrehendes Butylamin erwartete.

Erst eine nähere Betrachtung der Strukturformel unter Berücksichtigung der Guye'schen Hypothese liess die Vermutung in mir erstehen, dass das Butylamin im Gegensatz zum Butylsenföl nur eine schwache Rechtsdrehung, möglicherweise sogar eine schwache Linksdrehung besitzen könnte. Zieht man das relative Gewicht der die Asymmetrie bedingenden Gruppen in Vergleich, so findet man bei dem Butylsenföl das Verhältnis 1:15:29:58, beim Butylamin 1:15:29:16.



$$\begin{array}{c} CH_3\,(15) \\ | \\ (1)\,H-C-C_2H_5\,(29) \\ | \\ NCS\,(58) \end{array}$$



$$\begin{array}{c} CH_3\,(15) \\ | \\ (1)\,H-C-C_2H_5\,(29) \\ | \\ NH_2\,(16) \end{array}$$

Durch Rückgang des Wertes 58 auf 16 findet nicht nur eine Verschiebung der Grössenverhältnisse statt, durch welche Linksdrehung hervorgerufen werden könnte, es nähert sich der Wert für $NH_2 = 16$ auch ausserordentlich dem für $CH_3 = 15$, sodass die Asymmetrie in gewichtlicher Beziehung nahezu aufgehoben wird. Infolgedessen kann das Drehungsvermögen nur ein sehr geringes sein. Beide Vermutungen haben sich bis zu einem gewissen Grade bestätigt. Als nämlich die bis dahin wegen Mangel an Material nur mit sehr bescheidenen Mengen ausgeführten Versuche in etwas grösserem Maſsstabe wiederholt wurden, zeigte sich — wenigstens bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure und durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr —, dass das salzsaure Salz der Base schwache Linksdrehung, die freie Base hingegen schwache Rechtsdrehung eigen hatte. Ob nun bei allen Operationen, die zu einer Ueberführung des Butylsenföls in Butylamin dienen können, die optische Aktivität erhalten bleibt, muss zur Zeit noch unentschieden bleiben. Das durch Kochen von Cochleariaöl mit 20%iger Salzsäure erhaltene Butylamin scheint, nach einem vorläufigen Versuch, zum Teil racemisiert zu sein. Weitere Versuche werden darüber noch entscheiden müssen. Die bereits früher und auch jetzt bei dem Goldsalz[1]) gemachten Erfahrungen sprechen ebenfalls dafür, dass unter Umständen eine Racemisierung wenigstens teilweise eintreten kann. Alle diese Verhältnisse sollen durch die Untersuchungen, welche Herr Urban auf meine Veranlassung gegenwärtig ausführt, geklärt werden. Ebenso hat Herr Urban die Bearbeitung eines Teiles des weiter unten skizzierten Arbeitsplanes übernommen.

Die Bedeutung der von mir konstatierten optischen Aktivität des Butylamins beruht auf der grossen Reaktionsfähigkeit, welche den Aminbasen eigen ist. Mit der grössten Leichtigkeit können in ihnen ein oder beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch andere Radikale, einwertige und zweiwertige, ersetzt werden. Das dreiwertige Stickstoffatom kann durch Ueberführung in die Ammoniumbase in ein fünfwertiges gewandelt werden. Mit Senfölen reagieren die Aminbasen auf das lebhafteste u. s. f. Es bietet sich daher in dem optisch aktiven Butylamin ein unschätzbares Material, um weitere Beiträge zur Klärung der für das optische Verhalten von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bestehenden Gesetzmäſsigkeiten zu sammeln. Stillschweigende Voraussetzung ist dabei, dass das durch Reduktion von Cochleariaöl dargestellte Butylamin die reine Rechtsverbindung ist, dass bei seiner Bereitung eine auch nur teilweise Racemisierung nicht eintritt. Ich habe diese Fragen dadurch zu beantworten gesucht, dass ich das d-Butylamin nach dem Hofmann'schen Verfahren in Butylsenföl zurückverwandelte und dieses dann durch Einwirkung von Ammoniak und d-Butylamin in d-Butylthioharnstoff resp. in

---

[1]) Anm. Die früher beobachteten grossen Verschiedenheiten sind zum Teil darauf zurückzuführen, dass das Butylamin bei ungenügendem Goldzusatz mit Goldchlorid anormal zusammengesetzte, äusserlich einheitliche Goldsalze bilden kann.

d. d. Dibutylthioharnstoff überführte. Dieses synthetische Butylsenföl zeigte sogar ein noch etwas höheres Drehungsvermögen als das naturelle Produkt — ein Beweis, dass das naturelle Oel noch andere Körper enthält —, die Thioharnstoffe hingegen stimmten durchaus mit den aus natürlichem Löffelkrautöl erhältlichen Thioharnstoffen im Drehungsvermögen überein. Daraus aber kann geschlossen werden, dass die optisch aktive Konfiguration im Butylsenföl und weiterhin im Butylamin sehr beständig ist und dass in dem vorliegenden d-Butylamin die reine Rechtsverbindung erblickt werden darf, da die Bildung des einem racemischen Butylsenföl zu Grunde liegenden Glykosids neben der aktiven Modifikation im Pflanzenorganismus für ausgeschlossen gelten darf.

Die ausserordentliche Einfachheit der Formel des Butylamins lässt ferner hoffen, dass eventuelle Gesetzmäſsigkeiten in den Beziehungen chemischer Konstitution zur Grösse des Drehungsvermögens bei seinen Derivaten mit besonderer Schärfe zum Ausdruck kommen werden. Sodann wird es in vielen Fällen wenigstens möglich sein, zu diesen Derivaten auf verschiedenem Wege zu gelangen. Ein Vergleich des spezifischen Drehungsvermögens dieser Verbindungen verschiedener Provenienz würde leicht entscheiden lassen, ob bei den chemischen Reaktionen eine partielle Racemisierung eingetreten sei oder nicht. In nicht wenigen Fällen wird sogar eine Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial oder eines seiner gut charakterisierten Derivate ausführbar sein. Die Sicherheit der erzielten Werte würde also eine sehr grosse sein. Ein Mangel der meisten Derivate hingegen würde darin zu erblicken sein, dass sie fest sind, also nur in Lösungen untersucht werden können. Doch hoffe ich diesem, die Vergleichung erschwerenden Umstande durch geeignete Wahl des Lösungsmittels und der Konzentration begegnen zu können, zumal viele Derivate Nichtelektrolyte sein dürften.

Die Auffindung von Gesetzmäſsigkeiten zwischen chemischer Konstitution und Grösse des Drehungsvermögens gehört zu den interessantesten Problemen der Strukturtheorie. Da die optische Aktivität von der Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms abhängig ist, ist die Annahme gerechtfertigt, dass die relative Grösse der vier die Asymmetrie bedingenden Atome oder Atomkomplexe einen gewissen Einfluss auf die Grösse der Drehung ausüben müsse. Auf dieser Grundlage erheben sich die gleichzeitig von Crum Brown¹) und Ph. A. Guye²) 1890 gemachten Hypothesen. Namentlich letzterer hat dieselben weiter ausgebaut, auf mathematische Form gebracht und

---

¹) Proc. R. Soc. Edinb. 17, 181.

²) Compt. rend. 110, 714; 111, 745; 114, 473 etc. Vgl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Auflage, S. 268 ff.

verallgemeinert. Eine Auseinandersetzung dieser Hypothese kann jedoch hier um so mehr übergangen werden, da Guye[1]) selbst später gefunden hat, dass offenbar nicht die Massen der vier Gruppen allein, sondern auch ihre gegenseitige Lage, die aufeinander ausgeübten Wirkungen, ihre Konfiguration und endlich die Natur der Elemente auf die Grösse und den Sinn der Drehung von Einflusss sind. Mit Recht schliesst daher Landolt in seinem unten zitierten Werke, dass „wegen dieser Kompliziertheit des Phänomens auch auf anderem Wege es nicht möglich sein dürfte, die numerische Relation zwischen Drehung und atomistischem Bau der Moleküle jemals aufzudecken“. Damit kann und soll jedoch nicht gesagt sein, dass überhaupt keine Beziehungen in diesem Sinne beständen und dass es nicht möglich sein sollte, die Grundsätze selbst festzustellen, wenn auch eine rechnerische Verwertung derselben ausgeschlossen erscheint. Dazu reichen aber die bisher ausgeführten Arbeiten noch nicht aus, obgleich sie sehr zahlreich sind und eine Fülle von zahlenmäſsigem Material enthalten. Ich hoffe daher auch, dass die von mir beabsichtigten, zum Teil in Ausführung befindlichen Studien weitere Beiträge zur Klärung der bestehenden Fragen liefern werden, da ein Phänomen, welches von so vielen Faktoren abhängig ist, nur dann Aussicht auf Aufklärung haben kann, wenn ein möglichst umfangreiches Material nach Zahl und Art zu Gebote steht. Von Aminbasen haben meines Wissens bisher nur die Fenchylamine[2]) als Ausgangsmaterial für die Ausführung derartiger Versuche gedient. Dass dem Butylamin eben wegen seiner einfachen Konstitution vor diesen Basen der Vorzug eingeräumt werden muss, dürfte unbestreitbar sein. Ein weiterer Vorteil liegt in der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials — wenn man von dem hohen Preise des Löffelkrautöls absieht.

Die bisherigen Untersuchungen, welche hauptsächlich an Estern optisch aktiver Säuren oder Alkohole oder beider zusammen ausgeführt wurden, haben zur Aufstellung folgender Sätze geführt[3]):

1. Bei isomeren Verbindungen lassen sich bestimmte Gesetzmässigkeiten kaum erkennen. Nur bei stereoisomeren Körpern besitzt die fumaroïde Form eine höhere Molekularrotation [M] als die maleïnoide.

2. Bei homologen Estern nehmen die Werte für [M] teils zu, teils ab.

3. Der Uebergang einer einfachen Kohlenstoffbindung in die doppelte verursacht eine Erhöhung von [M], beim Uebergang der doppelten Bindung in eine dreifache wird [M] wieder verringert. Eine

---

[1]) Guye und Chavanne, Bull. soc. chim. 15, 195; Arch. phys. nat. 1, 54.

[2]) Wallach und Binz, Ann. 276, 318.

[3]) Vgl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., 252—273.

ähnliche Rolle wie die doppelte Bindung spielt der Ringschluss. Die Molekularrotation der laktonbildenden Säuren der Zuckergruppe zeigt stets viel niedrigere Werte, als ihre Laktone. Beim Uebergang zweibasischer Säuren in ihre Anhydride findet bald Zu- bald Abnahme von [M] statt.

4. In Verbindungen, welche mehrere asymmetrische Gruppen enthalten, wird der optische Effekt jeder einzelnen durch die andere nicht geändert; die Drehwirkungen derselben addieren oder subtrahieren sich daher, je nachdem sie ihrem Zeichen nach gleich oder entgegengesetzt sind. (Optische Superposition.)

5. Die Guye'sche Hypothese, nach der für die Grösse und das Zeichen eines aktiven Moleküls das sogenannte Asymmetrieprodukt1) maſsgebend ist, wird durch die Thatsachen nicht bestätigt.

Meine bisherigen Versuche mit dem d-Butylamin, welche mir nur einen orientierenden Einblick in die Verhältnisse gewähren sollten, haben nun zum Teil im Sinne obiger Sätze entschieden, zum Teil aber stehen sie auch in starkem Widerspruch, während für Satz 1 und 2 überhaupt noch keine Beispiele studiert wurden. Der Besprechung der einzelnen Thatsachen möge die nachstehende Tabelle vorausgehen. Die darin aufgenommenen Werte werden sich bei einer bevorstehenden erneuten Prüfung in einem empfindlicheren Instrument bei längerer Beobachtungsröhre und genauester Regulierung der Temperatur vielleicht noch etwas verändern, keinesfalls aber so viel, dass sie nicht bereits einige Schlüsse zu ziehen gestatteten.

	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d. sec. Butylamin	+ 6,42°	+ 4,67°
d. sec. Butylamin in 5,2196 % wässeriger Lösung	+ 4,06°	+ 2,96°
d. sec. Butylaminchlorhydrat in 7,285 % wässeriger Lösung	— 2,05°	— 2,27°
d. sec. Butylthioharnstoff in Wasser	+ 33,97°	+ 44,15°
d. sec. Butylthioharnstoff in Alkohol von 94 % .	+ 22,77°	+ 30,27°
d. r. Dibutylthioharnstoff in Alkohol von 94 % .	+ 18,53°	+ 34,84°
d. d. Dibutylthioharnstoff in Alkohol von 94 % .	+ 41°	+ 77,08°
d. sec. Butylsenföl naturell	+ 55,27°	+ 63,56°
d. sec. Butylsenföl künstlich	+ 61,36°	+ 70,56°
d. sec. Butylsenföl in 5,416 % Lsg. (Alkohol 94 %)	+ 66,22°	+ 76,15°
d. d. Dibutylharnstoff	+ 39,71°	+ 68,30°

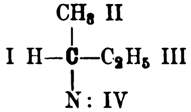
---

1) Das Asymmetrieprodukt ist gleich dem Produkte der sechs vom Schwerpunkte eines tetraëdrischen Schemas auf die sechs ursprünglichen Symmetrieebenen des regulären Tetraëders gehenden Senkrechten.

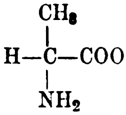
I. Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Von Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom wurden bisher untersucht das d-Butylamin, d-Butylthioharnstoff, d. r. Dibutylthioharnstoff und Butylsenföl.

Das Butylamin ist die einfachste Verbindung — am zweiwertigen Radikal



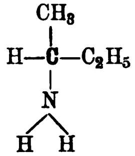
$$\begin{array}{rcl} & \mathrm{CH_3} & \mathrm{II} \\ & | & \\ \mathrm{I\ H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{C_2H_5}\ \mathrm{III} \\ & | & \\ & \mathrm{N}: & \mathrm{IV} \end{array}$$

sind beide Affinitäten durch Wasserstoff gesättigt. Das relative Gewicht der vier Gruppen beträgt 1 : 15 : 29 : 16; II und IV sind im Gewicht nur wenig verschieden; $[M]_D$ ist auch nur $+ 4{,}67^0$ (vgl. auch das geringe Drehungsvermögen von Alanin  $\begin{array}{rcl} & \mathrm{CH_3} & \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{COOH} \\ & | & \\ & \mathrm{NH_2} & \end{array}$; Emil Fischer, Ber. 32, 2451 ff.) In wässeriger Lösung fällt dasselbe sogar auf $+ 2{,}96^0$ um im neutralen Salz (Chlorhydrat) in Linksdrehung, $[M]_D = - 2{,}26^0$ überzugehen. In der wässerigen Lösung dürfte das Butylamin zum Teil in Butylammoniumhydroxyd übergegangen sein und letzteres in seine Ionen gespalten sein. Das salzsaure Salz, dessen Lösung im wesentlichen Butylammonium- und Chlor-Ionen enthalten dürfte, zeigt Linksdrehung. Daraus ist zu schliessen, dass dem Butylammonium Linksdrehung zukommt und dass die im Vergleich zum wasserfreien Butylamin abgeschwächte Rechtsdrehung des Butylamins in wässeriger Lösung auf eine Mischung von rechtsdrehenden Butylaminmolekülen mit linksdrehenden Butylammoniumionen zurückzuführen ist. Hingegen ist beim Hydrochlorid in wässeriger Lösung eine hydrolytische Spaltung in freie Base und freie Säure, wie sie Schenck und Kreichgauer beim salzsauren Asparagin[1]) beobachteten, nicht zu konstatieren, da eine Auflösung desselben in 5 fach normaler Salzsäure dasselbe Drehungsvermögen aufweist.

Wird alsdann im Butylamin ein Wasserstoffatom durch grössere Radikale ersetzt und dadurch das relative Gewicht der Gruppen verschoben, so tritt sofort starke Rechtsdrehung auf. Dem Butylamin am nächsten steht der Butylthioharnstoff mit dem Grössenverhältnis 1 : 15 : 29 : 75. Das molekulare Drehungsvermögen steigt von $+ 2{,}96^0$ (wässerige Lösung) des Butylamins auf $+ 44{,}15^0$ des Butylthioharnstoffs (wässerige Lösung). Durch weitere Vergrösserung von IV, wie sie bei dem d. r. Dibutylthioharnstoff besteht, wird auch das molekulare Drehungsvermögen noch vermehrt. Grössenverhältnis 1 : 15 : 29 : 131. $[M]_D$ steigt von 30,27 des d. Butylthioharnstoffes (Alkoholische Lösung) auf + 34,84°, ebenfalls in alkoholischer Lösung. (Eine wässerige Lösung des letzteren war wegen der Schwerlöslichkeit in diesem Medium nicht anwendbar.) Jedoch ist die Steigerung verhältnismässig nur eine geringe. Die relativen Verbindungen werden durch die nachstehenden Formelbilder wiedergegeben.

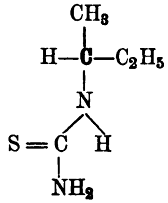
---

[1]) Sitzungsberichte der Ges. zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften, Marburg 1899, 43.



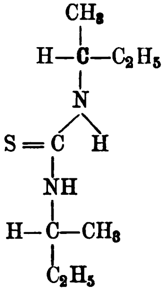
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-C_2H_5 \\ | \\ N \\ \diagup \diagdown \\ H \quad H \end{array}$$

d-Butylamin



$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-C_2H_5 \\ | \\ N \\ \diagup \diagdown \\ S=C \quad H \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

d-Butylthioharnstoff



$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-C_2H_5 \\ | \\ N \\ \diagup \diagdown \\ S=C \quad H \\ | \\ NH \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

d. r. Dibutylthioharnstoff

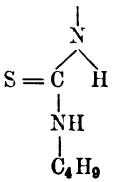
Möglicherweise ist jedoch die erhebliche Steigerung von [M] für Butylthioharnstoff auf die zwischen C und S befindliche Doppelbindung wenigstens zum Teil zurückzuführen. Dafür spricht einmal die geringfügige Erhöhung beim d. r. Dibutylthioharnstoff und das enorme Emporschnellen beim Uebergang des Butylamins in das Butylsenföl, in dem wir zweimal eine Doppelbildung beobachten. Bei dem Butylsenföl ist das Gruppenverhältnis nur 1:15:29:58; die Molekularrotation müsste also eher kleiner sein, als beim Butylthioharnstoff und noch mehr als beim d. r. Dibutylthioharnstoff. Statt dessen finden wir in alkoholischer Lösung $[M]_D$ = + 76,15°, in Substanz + 70,56°. Anscheinend liegt also in diesem Körper eine wesentliche Bestätigung des dritten Satzes. Gleichzeitig aber sprechen alle vier Verbindungen für die von Crum Brown und Guye seiner Zeit vertretene Ansicht, dass die Grösse der Gruppen ebenfalls von Einfluss ist.

II. Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

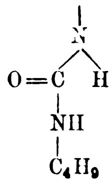
Von Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind bisher nur zwei untersucht worden, der d. d. Dibutylthioharnstoff und der d. d. Dibutylharnstoff. Die gemachten Beobachtungen sprechen aber nicht für den vierten Satz. Fände eine einfache Addition der beiden optischen Effekte statt, so müsste für den d. d. Dibutylthioharnstoff $[M]_D$ das Doppelte von dem für d. r. Dibutylthioharnstoff gefundenen Werte betragen, also 69,68°; statt dessen finden wir

$[M]_D$ = 77,08, also rund ein Zehntel mehr. Allerdings ist dabei auf die Molekulargrösse der beiden Verbindungen noch keine Rücksicht genommen. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, dass dem d. r. Dibutylthioharnstoff als echte racemische Verbindung die doppelte Molekulargrösse zukommt und dadurch die beobachtete Verschiedenheit zu erklären ist.

Der aus dem d. d. Dibutylthioharnstoff dargestellte d. d. Dibutylharnstoff besitzt eine Molekularrotation von + 68,3°. Auch dieser Wert entbehrt nicht des Interesses. Im d. d. Dibutylthioharnstoff ist das Gruppenverhältnis 1 : 15 : 29 : 131, im d. d. Dibutylharnstoff 1 : 15 : 29 : 115. Das Zurückgehen der vierten Gruppe von 131 auf 115 bedingt auch ein Sinken des Drehungsvermögens. Da die beiden Radikale



und



in ihrer Konstitution einander gleichwertig sind, ferner Sauerstoff und Schwefel derselben chemischen Gruppe angehören, ist es vielleicht kein Zufall, dass die Abnahme des Drehungsvermögens zur Abnahme der Radikalgrösse in annähernd richtigem Verhältnis steht. Denn 131:115 = 77,1:x ergiebt x = 67,7. Dieser Wert differiert von dem für d. d. Dibutylharnstoff gefundenen — 68,3° — nur wenig.

Es liegt mir durchaus fern, auf Grund obiger spärlicher Beispiele eine bestimmte Stellung zu den gegenwärtig auf dem Gebiete des optischen Drehungsvermögens herrschenden Ansichten nehmen zu wollen. Der Zweck meiner Auseinandersetzungen und meiner ganzen Mitteilung, die nur den Charakter einer vorläufigen besitzen soll, ist, mir und meinen Schülern die ungestörte Weiterbearbeitung des in Angriff genommenen Gebietes zu wahren, da ich hoffe, vom Butylamin ausgehend, nicht unwichtige Beiträge zur Erkenntnis der obwaltenden Gesetzmäſsigkeiten liefern zu können.

Experimenteller Teil.

d. sec. Butylamin.

Als Ausgangsmaterial diente ein von Schimmel & Co.[1]) bezogenes, aus frischem zerkleinerten Löffelkraut durch Destillation dargestelltes Löffelkrautöl. Dasselbe zeigte, bei schwach gelblicher Farbe, folgende physikalische Konstanten: Spez. Gewicht bei 20° = 0,93713; $\alpha_D^{20} = + 55^\circ 58'$ bei 100 mm Röhrenlänge. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = + 59,72^\circ$ und $[M]_D^{20} = + 68,68^\circ$. Dass von mir früher aus trockenem Löffelkraut dargestellte Oel zeigte im naturellen, entwässerten Zustande etwas andere, jedoch nur wenig abweichende Werte: Spez. Gewicht 0,94179; $[\alpha]_D^{20} = + 55,27^\circ$ und $[M]_D^{20} = + 63,56^\circ$. (Vergleiche auch die Werte für die einzelnen Fraktionen, Archiv der Pharmacie 1899, 96).

---

[1]) Für die weiteren Untersuchungen ist mir von der Firma Schimmel & Co. ein Quantum Löffelkrautöl zur Verfügung gestellt worden. Ich möchte nicht verabsäumen, derselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für ihre Liberalität auszusprechen.

Zur Ueberführung in Butylamin wurden 25 g Oel in einem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst, mit Wasser so weit verdünnt, dass eine Abscheidung von Oel noch nicht eintrat und mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis der scharfe Geruch nach Butylsenföl völlig verschwunden war. Von dem überschüssigen Zinkstaub, dem ausgeschiedenen Zinksulfat und der Hauptmenge des gebildeten Thioformaldehyds wurde abgesogen und mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen. Zur möglichst vollständigen Beseitigung des Thioformaldehyds wurde nach dem Eindampfen wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand dann mit Natronlauge alkalisiert und der Destillation unterworfen. Die ersten Anteile (ca. 20 g), welche die Hauptmenge des Butylamins enthielten, wurden gesondert aufgefangen, mit festem Kalihydrat versetzt und das ölig abgeschiedene Butylamin abgehoben. Zur weiteren Reinigung wurde es mit metallischem Natrium getrocknet und dann rektifiziert. Ausbeute etwa 12 g.

Spez. Gewicht 0,7393; $\alpha_D^{15,5}$ im 100 mm-Rohr = + 4,75°. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{15,5} = + 6,42^\circ$ und $[M]_D^{15,5} = + 4,67^\circ$.

In wässeriger 5,2196%iger Lösung, deren Gehalt auf mafsanalytischem Wege ermittelt worden war, betrug die Ablenkung bei 20° im 220 mm-Rohr + 28'. Bei einem spez. Gewicht von 0,9854 entspricht dies: $[\alpha]_D^{20} = + 4,06^\circ$ $[M]_D^{20} = + 2,96^\circ$.

Das salzsaure Salz, welches sehr hygroskopisch ist, wurde in 7,285%iger wässeriger Lösung untersucht. Die Ablenkung betrug bei 200 mm Rohrlänge bei 20° $\alpha_D = - 18'$, während das spez. Gewicht bei derselben Temperatur zu 1,0029 ermittelt wurde. Demnach ist $[\alpha]_D^{20} = - 2,05^\circ$ und $[M]_D^{20} = - 2,27^\circ$.

Diese Lösung wurde alsdann zur Trockne eingedampft und mit fünffach normaler Salzsäure zum ursprünglichen Volum aufgefüllt. Das Drehungsvermögen wurde wiederum zu $\alpha_D = - 18'$ ermittelt, so dass also gemäss dem stark basischen Charakter des Butylamins eine hydrolytische Spaltung des Salzes in wässeriger Lösung nicht stattfindet. Die Aenderung des Drehungswinkels und seines Vorzeichens ist daher nur auf die Ionenspaltung zurückzuführen.

Das d. sec. Butylamin vereinigt sich mit Gold- und Platinchloridchlorwasserstoffsäure zu krystallisierenden Doppelsalzen, von denen sich namentlich das Platinsalz durch Schönheit auszeichnet, während das Goldsalz wegen seines niedrigen Schmelzpunktes sich meist erst ölig ausscheidet; bei niedriger Temperatur krystallisiert es in stark glänzenden Tafeln von annähernd quadratischen Umrissen. Die Vergleichung der d.-Verbindungen mit den r.-Verbindungen hat Herr Urban übernommen. Zur Identifizierung sei hier nur die Analyse des bei 204—210° (je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens) unter Zersetzung schmelzenden Platindoppelsalzes, welches in dunkelgelbroten derben Prismen erhalten wurde, mitgeteilt. Das Salz ist wasserfrei.

0,3092 g hinterliessen beim Glühen 0,1060 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_4H_{11}N)_2H_2PtCl_6 = 555,8$:
Pt = 35,1	35,1.

Meine bisherigen Versuche deuten darauf hin, dass die Schmelzpunkte der d.-Verbindungen etwas niedriger liegen, als die der r.-Verbindungen; von eine Wiedergabe der beobachteten Thatsachen soll aber zur Zeit noch abgesehen werden.

Ueberführung des d-Butylamins in d-Butylsenföl.

10,7 g Butylamin wurden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der Geruch nach Schwefelkohlenstoff verschwunden war. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 20 g (berechnet 19,86 g) Quecksilberchlorid in 400 ccm Wasser versetzt, wodurch die Abscheidung des butylthiokarbaminsauren Quecksilbers (die Butylthiokarbaminsäure ist übrigens ebenfalls stark rechtsdrehend) von statten ging. Die Zersetzung der Quecksilberverbindung in Butylsenföl und Schwefelquecksilber begann bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wie am Geruch zu erkennen war, ohne dass bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdämpfen eine rasche Zerlegung desselben hätte erreicht werden können. Das gebildete Butylsenföl wurde aus dem Destillat ausgesalzen, ausgeäthert, mit Chlorcalcium entwässert und rektifiziert. Die Ausbeute betrug ca. 6 g. In seinen äusseren Eigenschaften glich das Oel dem Ausgangsmaterial. Das spez. Gewicht konnte nicht bestimmt werden, wohl aber das Drehungsvermögen. α_D^{20} betrug im 100 mm-Rohr + 57,5°. Unter Zugrundelegung des beim naturellen Oele gefundenen spez. Gewichtes berechnet sich daraus $[\alpha]_D^{20} = +61,36$ und $[M]_D^{20} = +70,56°$, also 1,64 resp. 1,88° mehr, als beim Ausgangsmaterial gefunden wurde. In 5,416%iger Auflösung in 94%igem Alkohol erhöhten sich die Werte auf 66,22 resp. 76,15°.

Schon damit war der Beweis erbracht, dass bei der Reduktion des Butylsenföls mit Zink und Schwefelsäure und allen zur Isolierung des gebildeten Butylamins vorgenommenen Operationen der asymmetrische Komplex nicht angegriffen worden war. Noch deutlicher tritt dies zu Tage bei den aus dem obigen synthetischen Butylsenföl dargestellten d-Butyl- und d-Dibutylthioharnstoff, die in ihrem Schmelzpunkt, vor allem aber im spezifischen Drehungsvermögen vollständig mit den aus dem naturellen Oel gewonnenen übereinstimmten. Beide Butylthioharnstoffe schmolzen bei 136—137°, das spezifische Drehungsvermögen betrug in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = + 22{,}77$ resp. $+ 22{,}75$. Auch die d. d. Dibuthylthioharnstoffe verschiedener Provenienz zeigten unter gleichen Bedingungen übereinstimmend $[\alpha]_D^{20} = + 41^{\circ}$.

d. d. Dibutylharnstoff.

Der d. d. Dibutylharnstoff wurde aus dem d. d. Dibutylthioharnstoff durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellt. Das Ende der Reaktion kann daran erkannt werden, dass die bei Gegenwart von d. d. Dibutylthioharnstoff trübe Flüssigkeit nach vollständiger Umsetzung sich leicht klärt und filtrieren lässt. Der d. d. Dibutylthioharnstoff ist in Wasser sehr schwer löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in weichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Zur Bestimmung der Rotation wurden 0,6170 g in absolutem Alkohol zu 24,9158 ccm aufgelöst. Die Ablenkung betrug $+ 1^{\circ} 58'$ im 2 dm-Rohr. Da $c = 2{,}476$, berechnet sich daraus $[\alpha]_D^{20} = + 39{,}71^{\circ}$ und $[M]_D^{20} = + 68{,}3^{\circ}$.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

139. Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 1. IV. 1901.)

Zwischen dem Hyoscyamin und Atropin einerseits, dem Scopolamin und i-Scopolamin andererseits, walten enge Beziehungen. Es ist eine bekannte, durch zahlreiche Arbeiten[1]) erhärtete Thatsache, dass ersteres unter der Einwirkung von Alkalien je nach der Stärke derselben mehr oder weniger rasch in Atropin übergeht, wie es auch nach den Untersuchungen von E. Schmidt[1]) durch längeres Erhitzen auf und über seinen Schmelzpunkt allmählich die gleiche Umwandlung erfährt. Nur bezüglich des optischen Verhaltens des Atropins bestanden noch einige Zweifel. Ladenburg[2]) hatte es für inaktiv angesprochen, Will und Bredig[3]) erteilten ihm $[\alpha]_D = -1{,}89$, O. Hesse[4]) hingegen nur — 0,4 zu, während nach ebendemselben das Sulfat das verhältnismäſsig hohe Drehungsvermögen von — 8,8 besitzen sollte. Ich habe bereits in einer früheren Abhandlung[5]) nachgewiesen, dass freie Base wie auch die Salze keine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtstrahles veranlassen, sofern sie völlig frei von Hyoscyamin sind, und dass die Ueberführung des Hyoscyamins in durchaus inaktives Atropin durch die Einwirkung von Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung erreicht werden könne. Meine damaligen Untersuchungen und Angaben sind, wie vorausgeschickt werden soll, insofern nicht ganz korrekt gewesen, als die bei der Inversion des Hyoscyamins zu Atropin angewendeten Mengenverhältnisse nicht angegeben werden konnten. Nach meiner jetzigen, durch erneute zahlreiche Versuche gewonnenen Erkenntnis muss ich jedoch annehmen, dass die angewandte Menge Natriumhydroxyd nicht so gross gewesen ist, als ich damals schätzte. O. Hesse hat sodann aus *Scopolia atropoides*[6]) direkt völlig inaktives Atropin isoliert, zugleich aber die Möglichkeit der Inversion des Hyoscyamins zu Atropin bestritten und das von mir nach der Behandlung mit Natronlauge aus käuflichem aktiven Atropin isolierte inaktive Atropin als präexistierend hingestellt.

---

[1]) W. Will, Ber. 21, 1717. Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Pharm. Ztg. vom 6. Juni 1888 u. a. m.

Ich habe bereits in einer Erwiderung an O. Hesse[7]) auf das Unwahrscheinliche, ja Unhaltbare seiner Ansicht hingewiesen, sodass damit die Frage für mich erledigt war. Wenn ich mich trotzdem veranlasst gesehen habe, erneute Versuche bezüglich der Ueberführung von Hyoscyamin in Atropin anzustellen, lag der Grund hierfür in einigen Beobachtungen, die ich bei der Umwandlung des Scopolamins in i-Scopolamin[8]) zu machen Gelegenheit hatte, sowie in der Thatsache, dass mir eine erhebliche Menge Hyoscyamin *Hy. muticus* zur Verfügung stand. Es ist genugsam bekannt, dass auch das Scopolamin bei der Behandlung mit Alkalien eine Abschwächung des Drehungsvermögens erfährt, die bis zur völligen Inaktivität gehen kann. Ich hatte jedoch damals beobachtet, dass die vollständige Inversion des Scopolamins mit Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung nicht gelingt, wenn die Einwirkung der letzteren bei Zimmertemperatur (etwa 20—22° C.) vor sich geht, dass dann vielmehr eine Spaltung in Scopolin und Tropasäure resp. Atropasäure eintritt, wie sie O. Hesse für die Herabminderung des Drehungsvermögens als einzige Ursache annimmt¹). Will und Bredig²) haben aber bei ihren Versuchen über die Einwirkung von Natronlauge auf alkoholische Hyoscyaminlösung ebenfalls bei Zimmertemperatur gearbeitet. Auch meine früher beschriebene Hyoscyamininversion war bei Zimmertemperatur durchgeführt worden. Während aber erstere eine völlige Inaktivierung nicht hatten erzielen können, war es mir bei allerdings langer Einwirkung ohne Schwierigkeiten geglückt. Bei der nahen Verwandtschaft des Scopolamins und Hyoscyamins erschien mir nun mein damaliger Erfolg etwas auffällig. Warum war nicht neben und nach der Inversion bei der langen Reaktionsdauer eine völlige Spaltung in Tropin und Tropasäure eingetreten, wie sie in Scopolin und Tropasäure beim Scopolamin schon innerhalb weniger Stunden beendet war? Es drängten sich daher noch die Fragen auf: Wurden die Ergebnisse Will und Bredig's dadurch bedingt, dass das zugesetzte Natriumhydroxyd zur Verseifung des Hyoscyamins resp. Atropins verbraucht wurde? War die von mir erzielte Inaktivierung ein Zufall oder in der Versuchsanordnung begründet? Und worin lagen die begünstigenden Verhältnisse? Im Verlauf der Arbeit traten dann noch einige andere Thatsachen hervor, die zuerst überraschend, durch die Konstitution der Verbindungen eine bündige Erklärung fanden und für die Praxis wichtige Schlussfolgerungen gestatteten.

---

[1]) E. Schmidt, Pharm. Ztg. 1887, 542.

[2]) Ann. 206, 282. Ber. 21, 3065.

[3]) Ber. 21, 2792.

[4]) Ann. 271, 101.

[5]) Arch. d. Pharm. 1896, 543 ff.

[6]) Z. f. angew. Chem. 1896, 347 u. Ann. 303, 75 ff.

[7]) Ann. 310, 352.

[8]) Arch. d. Pharm. 1898, 382.

Die Konstitution des Hyoscyamins und Atropins kann als durchaus aufgeklärt angesehen werden. Die esterartige Natur ist schon frühzeitig in den 60er Jahren durch Kraut³) und Lossen⁴) erkannt worden. Die Spaltung in Tropasäure resp. Atropasäure und Tropin liess darüber keinen Zweifel zu. Auch die Tropasäure ist bald durch

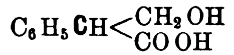
---

¹) Hingegen findet die Inversion sehr glatt und vor allem auch rasch statt, wenn der Versuch bei niedrigerer Temperatur geleitet wird (Eisschrank).

²) Ber. 21, 2777 ff. [1888].

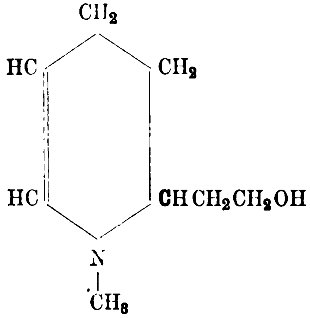
³) Ann. 128, 280; 133, 87; 148, 236.

⁴) Ann. 131, 43; 138, 230.

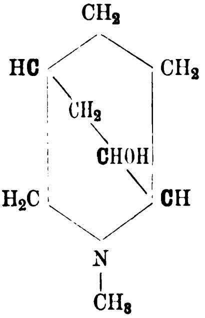
Kraut als Phenylhydracrylsäure  $C_6H_5CH\langle{}^{CH_2OH}_{COOH}$ identifiziert worden, während das Tropin erst in der jüngsten Zeit, nunmehr wohl endgiltig, durch die ausgezeichneten Arbeiten von R. Willstätter[1]) charakterisiert worden ist. Dieselben sind auch für die Frage der Hyoscyamininversion von der weitgehendsten Bedeutung.

Nach Ladenburg[2]) sollte dem Tropin die Formel (I), welche ein asymmetrisches C-Atom enthält, zukommen, nach Merling[3]) (Formel II) würden sogar 3 asymmetrische Kohlenstoffatome zu erwarten

I.



II.

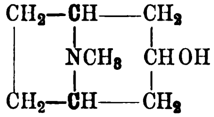


sein und dementsprechend im Hyoscyamin resp. Atropin deren 2 (nach Ladenburg) 4 (nach Merling), wobei je eines auf Rechnung der Tropasäure zu stellen wäre. Die Unzulänglichkeit der Ladenburg'schen Formel ist wegen Bildung der zweibasischen Tropinsäure bei der Oxydation mit Chromsäure schon von Merling betont worden, während des letzteren Formel bis zu den Arbeiten von Willstätter ziemlich allgemein anerkannt wurde. In beiden Fällen musste jedoch die Inaktivierung des Hyoscyamins auffällig erscheinen; denn wenn man auch bereitwillig annehmen konnte, dass eins der asymmetrischen Systeme durch die Einwirkung von Natriumhydroxyd eine Racemisierung erfahren konnte, war doch bei der grossen Verschiedenheit der einzelnen Systeme bei allen eine Inaktivierung nicht zu erwarten, namentlich nicht bei den in ringförmiger Bindung befindlichen Kohlenstoffatomen. Alle Versuche aber aus dem Hyoscyamin das aktive Tropin und die aktive Tropasäure zu isolieren sind im wesentlichen fehlgeschlagen. Nur E. Merck hat gezeigt, dass beim Kochen des Hyoscyamins mit Wasser eine allerdings sehr schwach drehende Tropasäure durch Spaltung (= Verseifung) gewonnen wird ($[\alpha]_D = -7{,}5$; -15^0)[4]), während das hierbei erhaltene Tropin inaktiv ist. Für die Aktivität des Tropins sprachen ausser der Formel nur die von Ladenburg dargestellten d- und l-Atropine, welche sich beim Eindampfen salzsaurer Lösungen von inaktivem Tropin und d- und l-Tropasäure bildeten und deren Drehungsvermögen nur etwa halb so stark war ($[\alpha]_D = \mp 10^0$)1) als die des naturellen linksdrehenden Hyoscyamins ($[\alpha]_D =$ ca. -21^0) so dass man demnach zur Annahme berechtigt schien, dass im Hyoscyamin ein aktives Tropin enthalten sei.

---

[1] Ber. 31, 1534.
[2] Ann. 217, 149.
[3] Ber. 24, 3108 ff.
[4] Arch. d. Pharm. 1893, 116.

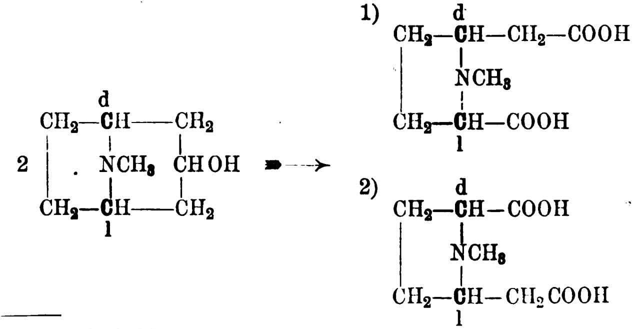
Die von R. Willstätter ermittelte Formel enthält nun zwar ebenfalls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, jedoch sind dieselben



einander gleichartig, so dass es also trotz der asymmetrischen Kohlenstoffatome durch innere Kompensation inaktiv sein kann. Ja Willstätter2) weist sogar darauf hin, dass die Inaktivität sehr natürlich sei, weil bei Gleichdrehung ein ganz verzerrtes Formelmodell entstehen würde. Dieser Wahrscheinlichkeitsbeweis wird scheinbar etwas erschüttert, wenn man bedenkt, dass aus dem Ecgonin eine d-Tropinsäure gewonnen wird, deren optische Aktivität nur auf die an NCH_3 gebundenen asymmetrischen Kohlenstoffatome zurückgeführt werden kann.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man zu der Annahme verleitet werden, dass dieser Unterschied von der Tropin-Tropinsäure durch das gleichartige Drehungsvermögen der beiden asymmetrischen Systeme bedingt sei. Aus folgenden Erwägungen geht jedoch hervor, dass dies nicht der Fall zu sein braucht, ja wohl auch nicht der Fall ist.

Die Bildung der Tropinsäure aus Tropin lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:



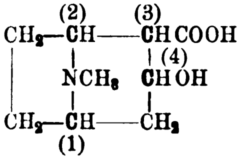
---

1) Ber. 22, 2591.

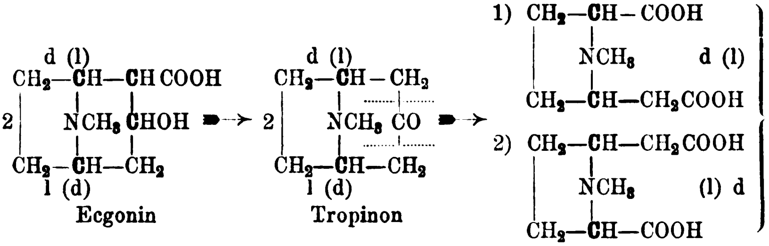
2) Ber. 33, 416 (1900).

Die Aufspaltung des Piperidinringes erfolgt zwischen der sekundären Alkoholgruppe und je einer der beiden benachbarten Methylengruppen. Da dieselben einander vollständig gleichwertig sind, werden die Säuren 1 und 2 in gleichen Mengen entstehen müssen, von der die eine so weit nach rechts, wie die andere nach links drehen muss. Das Reaktionsprodukt muss also inaktiv sein, sei es durch Racemie oder durch Mischung.

Beim Ecgonin liegen die Verhältnisse anders. Dasselbe zeigt optische Aktivität, welche durch vier asymmetrische Systeme bedingt



ist, von denen uns hier wiederum nur die beiden an NCH₃ gebundenen interessieren, da die andern, zunächst wenigstens, für die Erkenntnis gleichgültig sind; denn selbst wenn die Systeme 3 und 4 inaktiv wären, müsste das Ecgonin doch optisch aktiv sein, sofern nicht ein durch Racemie entstandenes Doppelmolekül vorläge. Und zwar würde optische Aktivität selbst dann bestehen müssen, wenn die Systeme 1 und 2 auch im entgegengesetzten Sinn auf den polarisierten Lichtstrahl einwirkten, da sie nicht mehr wie beim Tropin gleichwertig sind. Bei der Oxydation des Ecgonin mit Chromsäure entsteht nun je nach den Versuchsbedingungen d-Tropinsäure[1]) oder inaktives Tropinon[2]). Nach den Formeln könnte man vermuten, dass d-Tropinsäure aus dem intermediär gebildeten Tropinon entstünde. Das ist jedoch, wie **Willstätter** mit **Müller** und später mit A. **Bode** fand, nicht der Fall. In der That müsste man dann auch aus dem Ecgonin das Entstehen einer inaktiven Tropinsäure erwarten nach dem Schema:



Ecgonin

Tropinon

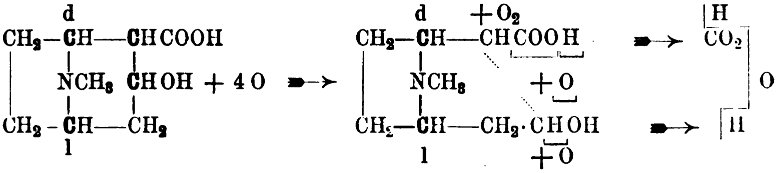
Tropinsäure

Denn auch beim Tropinon muss die Oxydation zu Tropinsäure in zweifachem Sinne zu gleichen Teilen verlaufen.

---

[1]) **Liebermann**, Berl. Ber. 24, 606 (1891).
[2]) **Willstätter**, Berl. Ber. 31, 2658 (1898); 33, 415 (1900).

Die Bildung der Tropinsäure erfolgt aber direkt und zwar durch Aufspaltung nur in einem Sinne, wahrscheinlich wie folgt:



Man wird die Aufspaltung in diesem Sinne annehmen dürfen, weil die im Ecgonin vorhandene Carboxylgruppe leicht abgespalten werden kann. Auch die Bildung der Ecgoninsäure[1] in der r- und l-Form spricht durchaus für diese Annahme. Aus diesen Gründen dürfte die inaktive Tropin-Tropinsäure die racemische Form (oder Gemisch) der rechtsdrehenden Ecgonin-Tropinsäure sein und müsste sich eine Spaltung der ersteren in ihre beiden Antipoden realisieren lassen, von denen die d-Verbindung mit der Ecgonin-Tropinsäure identisch sein müsste.

Immerhin kann die Möglichkeit nicht für ganz ausgeschlossen gelten, dass im Ecgonin die beiden an NCH_3 gebundenen asymmetrischen C-Atome doch im gleichen Sinne wirken, obwohl das daraus gewonnene Tropinon inaktiv ist. Denn das von Willstätter und Bode untersuchte Ecgonin-Tropinon ist durch Destillation im Vakuum gereinigt worden. Dass dabei eine Recemisierung leicht eintreten kann, wird durch viele Analoga bestätigt (Terpene). Ich bin deshalb schon seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Tropin-Tropinsäure zu spalten und sind zu dem Zwecke die Strychnin-, Brucin- und Cinchoninsalze dargestellt worden. Die geringe Krystallisationsfähigkeit dieser Salze hat bisher die Entscheidung der Frage verhindert[2]. Ich hoffe durch diese Arbeiten nicht mit Herrn R. Willstätter zu kollidieren, da sich dessen diesbezügliche Versuche nur auf das Tropan, Tropinon und die Tropine erstrecken sollen[3]. Auch bezüglich des Tropins bestehen ähnliche Bedenken in der Aktivitätsfrage. Die bisher untersuchten Tropine sind durch stark wirkende Agentien aus dem Hyoscyamin oder Atropin abgespalten und sodann wohl stets durch Destillation gereinigt worden. Schon bei der Abspaltung mittelst starker Basen und noch mehr bei der Destillation kann Inaktivierung eingetreten sein. Ein vollständig sicherer Beweis für die Inaktivität des Tropins kann daher nur an solchem Material erbracht werden, welches gewissermaſsen ohne Reagentien — freiwillig — aus Hyoscyamin abgespalten worden ist. Ein derartiges einwandfreies Material erhielt ich beim Behandeln von Hyoscyamin mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Wie schon E. Merck (l. c.) beim Kochen von Hyoscyamin eine Hydrolyse desselben beobachtete und dabei eine allerdings schwach drehende Tropasäure und inaktives Tropin gewann, ebenso zerfällt das Hyoscyamin schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur zeigt die entstehende Tropasäure das annähernd normale Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -69{,}49^0$. Ladenburg und Hundt[1]) fand für d-Tropasäure $[\alpha]_D = +71{,}4^0$, für l-Tropasäure (nicht ganz rein) $= -65{,}2^0$. Hingegen wies das dabei gewonnene Tropin, welches irgend eine Umwandlung nicht erfahren haben konnte, völlige Inaktivität auf, so dass also das Tropin auch im Hyoscyamin als inaktiv angesehen werden muss. Damit aber bekommt das Verhältnis des Hyoscyamins zum Atropin ein ganz verändertes Aeussere. Bei der Inversion des ersteren zu letzterem kommt einzig und allein die Tropasäure in Frage. In befremdendem Widerspruch damit stehen die von Ladenburg dargestellten d- und l-Atropine. Nach meinen Versuchen hätte das l-Atropin mit dem naturellen Hyoscyamin identisch sein müssen, während das d-Atropin die optische Antipode des naturellen Hyoscyamins wäre. Da in die Richtigkeit der Ladenburg'schen Mitteilungen ein Zweifel nicht gesetzt werden kann, bleibt für die beobachteten Erscheinungen nur die Erklärung übrig, dass bei der Atropin-Partialsynthese von Ladenburg die Tropasäuren oder die entstandenen d- und l-Hyoscyamine eine teilweise Inversion erfahren haben, oder dass zum Teil die Apoverbindungen entstanden sind, die natürlich inaktiv sein müssen. Jedenfalls erscheint nach dem jetzigen Stande der Kenntnisse so viel sicher, dass die aktiven Atropine Ladenburgs keine einheitlichen Substanzen sein können. Eine Wiederholung seiner Versuche in etwas grösserem Maſsstabe erscheint daher geboten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren der Goldsalze wird sich wahrscheinlich die aktive Base von der racemisierten trennen lassen. Zur Zeit bin ich jedoch nur mit Spaltungsversuchen am Atropin und i-Scopolamin beschäftigt. Ob dieselben werden zum Ziele führen, muss immerhin fraglich erscheinen, da die Salze dieser Basen mit organischen Säuren (bis jetzt sind die china- und d-mandelsauren Salze in Arbeit) äusserst leicht löslich sind und geringe Krystallisationsfähigkeit zu besitzen scheinen.

---

[1] Vgl. Willstätter und Bode, Berl. Ber. 34, 521 (1901).

[2] Anmerkung. Inzwischen ist mir die Spaltung der r-Tropinsäure mit Hilfe des Cinchoninsalzes unter Anwendung von Alkohol-Aceton als Lösungsmittel gelungen $[\alpha]_D$ der l-Tropinsäure = —15°. Nach Beendigung der Versuche soll an dieser Stelle darüber berichtet werden.

[3] Berl. Ber. 33, 416 [1900].

---

[1]) Berl. Ber. 22, 2591 [1889].

Die Racemisierung des Hyoscyamins und Scopolamins (man darf wohl von einer Racemisierung sprechen, da durch die Untersuchungen von J. Schlossberg[1]) die Racemnatur der inaktiven Tropasäure nachgewiesen worden ist) gelingt unter dem Einfluss von Basen. Dabei wirken starke und schwache Basen in demselben Sinne, nur die zur Racemisierung notwendige Zeit ist abhängig von der Stärke derselben. Will und Bredig[2]) haben bereits am Hyoscyamin diese Thatsache benutzt, um die relative Stärke der Basen zu bestimmen; ihre gewonnenen Werte sind jedoch nicht von der gewünschten Beweiskraft, da sie auf die „Nebenreaktion“ zu wenig Wert gelegt haben. Die Basen wirken nämlich — und das gilt hauptsächlich von den stärkeren — nicht nur racemisierend auf Hyoscyamin und ebenso auf Scopolamin, sondern auch spaltend, indem Hyoscyamin in Tropasäure und Tropin, Scopolamin und Tropasäure und Scopolin zerfällt:

$$\underset{\text{Hyoscyamin}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure}}{C_9H_{10}O_3}$$

$$\underset{\text{Scopolamin}}{C_{17}H_{21}NO_4} + H_2O = \underset{\text{Scopolin}}{C_8H_{13}NO_2} + \underset{\text{Tropasäure.}}{C_9H_{10}O_3}$$

Das Lösungsmittel ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung. In wässeriger Lösung findet im wesentlichen Spaltung, in alkoholischer im wesentlichen Inaktivierung statt. In Gemischen von Wasser und Alkohol spielen sich beide Reaktionen ab und zwar je nach dem Mischungsverhältnis in verschiedenem Grade. Am besten treten diese Gesetzmässigkeiten bei den schwachen Basen hervor, während bei den starken, wie z. B. bei dem Natriumhydroxyd, stets beide Reaktionen nebeneinander verlaufen und nur je nach der Natur des Lösungsmittels bald die eine bald die andere Reaktion vorwaltet.

Gemäss diesen Gesetzmässigkeiten beobachtet man, dass das Hyoscyamin für sich in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in l-Tropasäure $[\alpha]_D^{20} = -69{,}49$ und i-Tropin gespalten wird. Etwas schneller verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Tropin, da das Tropin eine stärkere Base als das Hyoscyamin ist. Wegen der geringen Löslichkeit des Hyoscyamins in Wasser ist diese Reaktion in stark verdünntem Alkohol (ca. 20 %) angestellt worden. Sofort aber tritt dann auch die racemisierende Kraft der Base in Wirksamkeit. Die Spaltung verläuft zwar schneller, die gewonnene Tropasäure dreht aber erheblich schwächer: $[\alpha]_D^{20}$ beträgt nur $-54{,}68^\circ$.

In alkoholischer Lösung erfährt das Hyoscyamin allmählich eine Verminderung des Drehungsvermögens. Im Laufe eines Jahres sinkt $[\alpha]_D^{20}$ von $-20{,}83$ auf $-11{,}9$, also um 42,85 %. Die Base invertiert sich also selbst. Eine gleich starke Lösung nach Zusatz von etwa einem Aequivalent Tropin geht in der gleichen Zeit von — 20,83 auf — 1,19 zurück, also um 94,3 %. Eine Spaltung in Tropasäure und Tropin tritt hingegen in merklicher Weise in beiden Fällen nicht ein.

---

[1]) Zur Kenntnis einiger Racemkörper. Berl. Ber. 33, 1086 [1900].

[2]) Berl. Ber. 21, 2777 [1888].

Natriumhydroxyd, als wässerige Normallösung nach den von Will & Bredig angegebenen Mengenverhältnissen zu verdünnt alkoholischer Hyoscyaminlösung zugesetzt, invertiert und spaltet, während eine absolut alkoholische Lösung des Natriumhydroxyds eine absolut alkoholische Hyoscyaminlösung unter sonst gleichen Bedingungen im wesentlichen nur invertiert.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich auch das Scopolinester der l-Tropasäure, das Scopolamin. Die auftretenden Unterschiede sind nur quantitativ, nicht qualitativ und bedingt durch die weit schwächer basischen Eigenschaften sowohl des Scopolins als besonders des Scopolamins.

Die wässerige Lösung des Scopolamins verseift sich ebenfalls, jedoch viel langsamer, hingegen bewirkt Tropinzusatz rasch Verseifung. In absolut alkoholischer Lösung bleibt Scopolamin im Drehungsvermögen konstant und auch unverseift (Beobachtungsdauer 9 Monate). Scopolin ist ebenfalls ohne Einfluss. Scopolamin invertiert sich also nicht selbst. Tropinzusatz bewirkt hingegen Racemisierung und zwar unter gleichen Versuchsbedingungen mit etwas geringerer Geschwindigkeit wie beim Hyoscyamin, da keine Autoracemisierung eintritt. Kaliumkarbonat verursacht in verdünnt alkoholischer Lösung Inversion und Verseifung. Natriumhydroxyd verhält sich gegen Scopolamin ebenso wie gegen Hyoxyamin. Die genaueren Verhältnisse sollen im experimentellen Teil erläutert werden. Nur ein Punkt bedarf noch kurzer Erwähnung: Der Einfluss der Temperatur auf beide Reaktionen. Derselbe darf dahin definiert werden, dass mit steigender Temperatur beide Reaktionen Beschleunigung erfahren, jedoch nicht in demselben Grade. Bei niedriger Temperatur, 0° oder weniger, verläuft die Racemisierung sehr träge, die Hydrolyse ist zwar ebenfalls verlangsamt, aber nicht in dem gleichen Maſse. Bei Zimmertemperatur hingegen verläuft die Racemisierung sehr rasch, aber auch die Hydrolyse ist beschleunigt. Da dadurch das vorhandene Natriumhydroxyd schnell verbraucht wird, wird die Geschwindigkeit der Racemisierung ebenfalls bald herabgesetzt. Infolgedessen hat sich als geeignetste Umwandlungstemperatur etwa 5° C. ergeben.

Nach Ermittelung dieser Gesetzmäſsigkeiten erklären sich einige bereits früher beobachtete Thatsachen, die eine bündige Erklärung noch nicht gefunden haben, in der einfachsten Weise.

1. Autoracemisierung. E. Schmidt und W. Schütte¹) haben nachgewiesen, dass in jungen Belladonnawurzeln a priori nur Hyoscyamin, in älteren hingegen neben Hyoscyamin auch Atropin enthalten ist. Ebenso ist in den Samen von Hyoscyamus niger nur das normal drehende Scopolamin enthalten, während das von Luboldt²) aus der Wurzel von Scopolia atropoïdes isolierte Scopolamin ein Gemisch von normal drehendem und inaktivem Scopolamin ist.

Meines Erachtens sind die von den Solanaceen gebildeten Basen $C_{17}H_{23}NO_3$ und $C_{17}H_{21}NO_4$ a priori stets optisch aktiv und bestehen demgemäss aus Hyoscyamin und normalem Scopolamin. Das Auftreten der inaktiven Basen Atropin und i-Scopolamin ist auf eine im Laufe der Zeit eintretende Autoracemisierung zurückzuführen. Da selbige bisher aber nur bei den freien Basen, nicht bei den neutralen Salzen beobachtet werden konnte, dürften die Basen, wenigstens zeit- und teilweise, frei in den Wurzeln enthalten sein. Ob dabei die Basen in festem oder gelöstem Zustande vorliegen, muss unentschieden bleiben. Nur wäre, falls eine einfache, wässerige Lösung in Frage käme, Autohydrolyse und nicht Autoracemisierung zu erwarten. Die Samen, welche nur eine Vegetationsperiode erleben, und ebenso junge Wurzeln, die nur ein oder zwei Vegetationsperioden durchgemacht haben, enthalten demgemäss aber nur die aktiven Basen oder doch nur Spuren der racemisierten. Die Racemisierung des Scopolamins dürfte auf die Wirkung des gleichzeitig anwesenden Hyoscyamins resp. Atropins oder anderer Basen zurückzuführen sein. Damit übereinstimmend ist das von O. Hesse³) in den Blüten von Datura alba gefundene Scopolamin aktiv und das aus (offenbar alten) Wurzeln von Scopolia atropoïdes isolierte Atropin inaktiv.

2. Autohydrolyse. Das Atropin ist in kaltem Wasser wenig löslich (1 : 600), beim Kochen löst sich etwas mehr, ohne dass sich beim Erkalten etwas ausschiede. Aehnlich ist es beim Hyoscyamin. Es handelt sich dabei nicht um übersättigte Lösungen; vielmehr enthalten die heiss bereiteten Lösungen ausser kleinen Mengen von Atropin oder Hyoscyamin im wesentlichen r- oder l-tropasaures Tropin. Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Umkrystallisieren der freien Basen aus verdünntem Alkohol. Was dabei nicht direkt beim Erkalten der Lösung auskrystallisiert, geht für die Reingewinnung verloren. Wenigstens habe ich beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen niemals eine weitere Krystallisation erhalten können und zwar, weil

---

¹) Arch. d. Pharm. 1891, 492 ff.

²) Arch. d. Pharm. 1898, 14.

³) Ann. 303, 149—165 und Ann. 303, 75—94.

eben diese Mutterlaugen nach einiger Zeit kaum noch freie Basen enthalten, sondern fast nur tropasaures Tropin. Dadurch erklärt sich auch die bisherige, verhältnismäſsig schlechte Ausbeute an reinem Atropin bei der Inaktivierung des Hyoscyamins durch Natronlauge in alkoholischer Lösung. Beim Krystallisieren ging die Hauptmenge verloren.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergiebt sich für die Gewinnung von reinem Atropin aus Hyoscyamin oder Gemischen der beiden Basen die folgende Vorschrift (ähnlich natürlich für die Darstellung von r-Scopolamin aus l-Scopolamin).

Die Basen werden in absolutem Alkohol gelöst und bei etwa + 5° mit einer absolutalkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd versetzt, so dass auf 1 g Base etwa 0,03 g reines Natriumhydroxyd und 15 ccm absoluter Alkohol kommen. Sobald die Lösung völlig inaktiv geworden ist, was nach 24 Stunden sicher der Fall sein wird, wird durch Einleiten von Kohlensäure das Natriumhydroxyd als Karbonat ausgefällt, die Alkaloidlösung abgesogen und sofort im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und die Base durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Hierbei, wie auch beim Umkrystallisieren, ist es von Wichtigkeit, dass das Atropin nur möglichst kurze Zeit in der verdünnt alkoholischen Lösung verbleibt. Aus den Mutterlaugen, die bei geschickter Leitung der Operation nur noch wenig Atropin enthalten, kann man versuchen durch rasches Eindampfen im Vakuum eine weitere Abscheidung zu erzielen. Die Verluste betragen aber immer noch 5—10 %.

Experimenteller Teil.

I. Hyoscyamin und Atropin.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen diente ein Hyoscyamin aus Hyoscyamus muticus, über das ich schon früher kurz berichtet habe[1]). Hyoscyamus muticus enthält fast nur Hyoscyamin. Bei der Untersuchung des Roh-Alkaloids aus den Blättern konnte ausserdem eine sehr geringe Menge eines etwas über 200° schmelzenden Goldsalzes isoliert werden, das in seinen äusseren Eigenschaften dem Scopolamingoldchorid sehr ähnelte, so dass also dieses Alkaloid das Hyoscyamin zu begleiten scheint. Zur genauen Charakterisierung reichte aber die gewonnene Menge nicht aus. Aus den Roh-Alkaloiden der anderen Pflanzenteile konnte überhaupt nur Hyoscyamin und Atropin isoliert werden, so dass, wenn überhaupt Scopolamin das Hyoscyamin begleitet, es sich nur um sehr kleine Mengen handeln kann. Atropin wurde in den frisch bereiteten Roh-alkaloiden nicht gefunden; erst als die Rohalkaloide, welche eine feste, krystallinische Masse bildeten, anderer Arbeiten wegen etwa ein Jahr lang in offenen Krystallisierschalen liegen geblieben waren, bestanden sie nunmehr zu einem reichlichen Prozentsatz aus Atropin. Ein aus verdünntem Alkohol umkrystallisiertes Hyoscyamin hatte den Schmelzpunkt 113,5—114° C und $[\alpha]_D^{20} = -7,02°$, während ein nicht umkrystallisiertes Hyoscyamin uns Axen $[\alpha]_D^{20} = -12,46°$ aufwies. Bei ersterem waren also ca. 70 %, bei letzterem ca. 40 % Hyoscyamin in Atropin übergegangen. Diese Gemische aus Hyoscyamin und Atropin wurden zu den Vorarbeiten verwendet, während für die wichtigsten Versuche ein reines von E. Merck bezogenes Hyoscyamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -20,89°$ zur Anwendung kam. ($p = 5,2054$; $d = 0,80692$; $l = 2$; $\alpha = 105$).

---

[1]) Archiv der Pharm. 1898, 704.

Das Drehungsvermögen kann als normal angesehen werden, spricht also für die Reinheit des Präparates. Auch der Schmelzpunkt 108—109° stimmte mit dem für reines Hyoscyamin beobachteten überein.

Das Drehungsvermögen des Hyoscyamins ist von Will[1]), Hammerschmidt, Will & Bredig[2]) und O. Hesse[3]) ermittelt worden. Nach ersterer Angabe beträgt in absolutem Alkohol für

$c = 17,2$ $[\alpha]_D^{20} = -21,60$
$c = 12,4$ „ $= -21,76$
$c = 6,2$ „ $= -21,25$
$c = 3,1$ „ $= -20,26.$

In auffallendem Gegensatz dazu steht der Umstand, dass in 50 %igem Alkohol bei $c = 12,4$ $[\alpha]_D^{20}$ nur $-20,27°$ betragen soll, also 1,49° weniger, als bei gleicher Konzentration in absolutem Alkohol beobachtet wurde. Beim Scopolamin ist aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Drehungsvermögen in wässeriger Lösung viel stärker als in alkoholischer, so dass man für das Hyoscyamin die gleiche Eigenschaft erwarten kann. In der That scheint auch die Angabe Will's eine irrige zu sein. Denn dasselbe Hyoscyamin, welches in absolutem Alkohol —20,89° drehte, lenkte in Alkohol von ca. 52 % —21,86° den polarisierten Lichtstrahl nach links ab, während in ca. 20 %igem Alkohol $[\alpha]_D^{20}$ sogar auf —23,0° stieg. Eine Bestimmung in reinem Wasser konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Hyoscyamins in diesem Lösungsmittel und wegen der eintretenden Hydrolyse nicht ausgeführt werden. Durch Berechnung und auf Grund eines Analogie-

---

1) Ber. 21, 1717.
2) Ber. 21, 2784.
3) Ann. 271, 103.

schlusses mit Scopolamin kann man jedoch zu einem Wert geführt werden, der über —27° liegt.

Versuche:

1. 0,9047 g wurden in absolutem Alkohol zu 19,0900 g = 24,9446 ccm bei 15° aufgelöst.

α = 1° 40′; d = 2,2; c = 3,6268. Daraus $[\alpha]_D^{20}$ = —20,89°.

2. 9,9394 g der absolut alkoholischen Lösung von 1 wurden mit Wasser zu 23,2866 g verdünnt (= 24,9446 ccm = 0,4710 g Hyoscyamin bei 15°).

α = 54,5′; d = 2,2; c = 1,8883. Alkoholgehalt Vol.-pCt. = 52,15 %. Daraus $[\alpha]_D^{20}$ = —21,86°.

3. 1,005 g wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser zu 50 ccm aufgefüllt.

α = 55,5′; l = 2; c = 2,01. Daraus $[\alpha]_D^{20}$ = —23,0°.

4. Hyoscyamin wurde in Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. 5 ccm dieser Lösung sättigten 2 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure; daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,11560 freier Base in 100 ccm, als Hyoscyamin gedacht. 5 ccm derselben Lösung liessen beim Verdunsten 0,0187 g zurück, woraus sich ein Gehalt von 0,374 g in 100 ccm berechnen liessen. Das in 100 ccm Gelöste bestand also aus Hyoscyamin und l-tropasaurem Tropin und zwar nach Maſs- und Gewichtsanalyse aus 0,1156 g Hyoscymin und 0,1187 g l-Tropasäure (aus der Differenz berechnet).

Obige Lösung drehte —0,25° bei 2,2 *l*. Nimmt man für $[\alpha]_D^{20}$ der Tropasäure aus Hyoscyamin, wie später gezeigt wird, die Zahl —69,49° an und vernachlässigt man dabei den Einfluss der salzartigen Bindung an Tropin auf das Drehungsvermögen, so kommen von der beobachteten Drehung α_D = —0,25° 0,18146° auf Tropasäure und demnach 0,06854 aus Hyoscyamin.

Daraus würde sich $[\alpha]_D^{20}$ = —26,95° berechnen. Selbstverständlich ist dieser Wert kein genauer, da abgesehen von anderen Fehlerquellen die maſsanalytische Bestimmung der Basen bei Gegenwart von tropasauren Salzen wegen des unscharfen Umschlages ihre Schwierigkeiten hat. Im Vergleich aber mit den für Scopolamin ermittelten Werten: $[\alpha]_D^{20}$ = —18° in absolutem Alkohol und $[\alpha]_D^{20}$ = —27,4° bis —28,09° in Wasser, kann der berechnete Wert nur zu niedrig, nicht aber zu hoch sein, da sich danach $[\alpha]_D^{20}$ = —32,6° berechnen würde.

Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin.

Die Ueberführbarkeit des Hyoscyamins in Atropin ist, wie in der Einleitung gezeigt wurde, eine schon lange bekannte Thatsache. Ebenso war aber auch bekannt, dass das Hyoscyamin und das inzwischen daraus gebildete Atropin zum Teil durch die angewandten

Alkalien hydrolysiert wird. Ueber die Grösse dieser Hydrolyse und ihr Verhältnis zur Inversion war jedoch noch nichts sicheres ermittelt. Der Feststellung derselben stellte sich die Schwierigkeit entgegen, dass eine exakte Trennungsmethode des Hyoscyamins und Atropins von dem gleichzeitig gebildeten tropasauren Natrium, welche eine weitere Veränderung des Materials ausschloss, nicht zu Gebote stand. Durch die inzwischen am pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg auf Veranlassung von Herrn Geheimrat E. Schmidt ausgearbeiteten maſsanalytischen Bestimmungsmethoden der Alkaloide, bei denen $^{n}/_{100}$-Lösungen (Jodeosin als Indikator) zur Verwendung kommen können, ist diese Lücke in befriedigender Weise ausgefüllt worden. Betrachtet man die auf Hydrolyse beruhende, sogenannte Nebenreaktion:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + NaOH = C_8H_{15}NO + C_9H_9Na_3$$

Hyoscyamin Tropin Tropasaures
Atropin Natrium

so findet man, dass aus zwei Molekülen einsäuriger Basen ein Molekül des einsäurigen Tropins und ein Molekül des neutralen tropasauren Natriums (ev. atropasauren Natriums) entsteht. Die Menge des hydrolysierten Hyoscyamins und Atropins wird also aus der Abnahme der ursprünglichen Alkalescenz berechnet werden können, indem man dieselbe direkt auf Hyoscyamin und Atropin bezieht. Da man nun gleichzeitig den Verlauf der Recemisierung polarimetrisch verfolgen kann, erhält man zwei Gleichungen, mit Hilfe deren man die beiden Unbekannten, Hyoscyamin und Atropin, berechnen kann, so dass also der Stand der Reaktion jeder Zeit nach allen Richtungen hin überblickt werden kann. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Hydrolyse die chemisch einander vollständig gleichwertigen Basen Hyoscyamin und Atropin proportional treffen wird, dass also anfangs beim Ueberwiegen des Hyoscyamins, dieses, gegen Ende, beim Ueberwiegen des Atropins, jenes am meisten verseift werden wird. Nehme man nun an, dass sich bei der Hydrolyse des Hyoscyamins direkt Tropin und r-tropasaures Natrium bildeten, so würde man darin eine Fehlerquelle erblicken müssen, da alsdann die Abnahme des Drehungswinkels nicht nur auf Recemisierung sondern gleichzeitig auch auf die Hydrolyse zurückgeführt werden müsste. Man wird aber im Gegenteil annehmen müssen, dass sich bei der Hydrolyse l-tropasaures Natrium aus dem Hyoscyamin bildet, da die l-Tropasäure, wie im Schlusskapitel gezeigt wird, durch Natronhydrat auch in alkoholischer Lösung nicht racemisiert wird. Aus diesem Grunde wird allerdings das Bestehen einer Fehlerquelle zugegeben werden müssen, jedoch in dem Sinne, dass die beobachtete Polarisation etwas höher ist, als dem noch vorhandenen Hyoscyamin entspricht. Da aber bei der Mehrzahl der Versuche anfänglich die Hydrolyse im Verhältnis zur Racemisierung verschwindend klein ist, wird der Fehler nicht über die zulässigen Grenzen hinausgehen; nur bei solchen Versuchen (z. B. 17), bei denen gleich anfangs eine erhebliche Hydrolyse eintritt, wird er derartig schwer ins Gewicht fallen, dass die berechneten Werte nur als annähernde betrachtet werden können. Etwas kompensiert wird der Fehler noch dadurch, dass stets — selbst bei der Autohydrolyse — kleine Mengen von Atropasäure gebildet werden.

a) Einwirkung von Natronhydrat auf Hyoscyamin.

Um die verschiedenen Einflüsse, welche bei der Racemisierung[1]) des Hyoscyamins durch Natronhydrat mitsprechen, qualitativ konstatieren zu können, wurden die Versuchsbedingungen bezüglich Temperatur und Natur des Lösungsmittels mehrfach geändert, während die Konzentration in Bezug auf Hyoscyamin und Natronhydrat im wesentlichen immer dieselbe blieb und zwar die von Will und Bredig bei ihren Studien über Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen angewendete, nämlich auf je 15 ccm Hyoscyaminlösung von der Konzentration 6,6667, also auf 1 g Base ein Kubikzentimeter einer normalen Natronlauge. Der Umstand, dass für die orientierenden Versuche kein reines Hyoscyamin angewendet wurde, sondern ein Gemisch mit Atropin, beeinträchtigt den Wert der dabei gemachten Beobachtungen in keiner Weise. Denn wenn auch, wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, über den ursächlichen Zusammenhang der Inversion mit dem Inversionsmittel nichts Sicheres gesagt werden kann, muss man doch wiederum wegen der chemischen Gleichwertigkeit des Hyoscyamins und Atropins annehmen, dass die invertierende Base ihre Kraft in gleicher Weise an dem Atropin wie an dem Hyoscyamin erprobt. Wendet man daher beispielsweise ein Gemisch von Hyoscyamin und Atropin an, welches nach dem spezifischen Drehungsvermögen aus gleichen Teilen der beiden Basen besteht, so können die gefundenen Werte erst dann mit den an reinem Hyoscyamin beobachteten verglichen werden, nachdem letzteres durch die Einwirkung des Natronhydrats ebenfalls zur Hälfte invertiert worden ist.

Versuch 5.

Inversion bei niedriger Temperatur; anfangs + 2,5°, nach einer Stunde — 4°, welche Temperatur bis zum Schluss beibehalten werden konnte.

---

[1]) Anmerkung. Von genauen quantitativen Versuchen musste wegen der Schwierigkeit, konstante Temperaturen zu erzielen, abgesehen werden.

12,5 g Hyoscyamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -7,1^0$ wurden mit absolutem Alkohol zu 187 ccm gelöst und nach der Abkühlung auf 0° mit 13 ccm Normalnatronlauge von der gleichen Temperatur versetzt. Nach verschiedenen Zeitabschnitten wurde eine Probe entnommen, durch Einleiten von Kohlensäure das Natriumhydroxyd als Karbonat ausgefällt und die durch Filtration geklärte Flüssigkeit im 2 dm-Rohr polarisiert. α_D von No. 1 wurde aus dem spezifischen Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials berechnet.

No.	Temperatur	Einwirkungsdauer	α_D	Menge des unveränderten Hyoscyamins No. 1 = 100
1		0 Stunden	53'	100
2	+2,5°	0,5 „	40'	75,5
3	0°	1,0 „	35'	66,0
4	— 4°	1,5 „	31'	58,5
5	— 4°	2,0 „	29'	54,7
6	— 4°	3,0 „	25'	47,2
7	— 4°	5,0 „	17'	32,0
8	— 4°	8,0 „	13'	24,5
9	— 4°	24,0 „	0	0

Obwohl nach 24 Stunden bereits keine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles mehr beobachtet werden konnte, blieb die restierende Lösung noch weitere 24 Stunden bei der gleichen niedrigen Temperatur stehen und wurde dann wie oben von Natriumhydroxyd durch Kohlensäure befreit. Die filtrierte Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert, durch Eindampfen von Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und polarisiert. Der Prozentgehalt der Sulfatlösung betrug nach einer Schwefelsäurebestimmung 20,56. Im 2,2 dm-Rohr wurde noch eine Ablenkung von — 4' abgelesen. Daraus würde sich $[\alpha]_D^{20}$ noch auf $-0,14^0$ berechnen. Eine völlige Inaktivierung ist also bei der niedrigen Temperatur innerhalb 48 Stunden nicht erzielt worden. Immerhin ist das gewonnene Atropin praktisch als inaktiv anzusehen, zumal das beobachtete Drehungsvermögen wahrscheinlich auf Rechnung gebildeter l-Tropasäure zu stellen ist.

Versuch 6.

Inversion bei + 1,5° bis — 1,5°. Bestimmung der Spaltung.

5 g Hyoscyamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ = — 12,46° wurden in absolutem Alkohol gelöst mit 5 ccm Normalnatronlauge versetzt und zu 100 ccm mit absolutem Alkohol aufgefällt. Je 2 ccm dieser Lösung wurden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 50 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure versetzt und der Ueberschuss der letzteren mit $^n/_{100}$-Kalilauge, Jodeosin als Indikator in ätherischer Lösung, zurückgemessen. Je 2 ccm dieser Lösung enthielten 10 ccm $^n/_{100}$-Natronlauge und hätten nach der Berechnung 44,6 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure neutralisieren müssen. Es wurden jedoch unmittelbar nach der Mischung nur 42,3 ccm gebraucht. Letztere Zahl muss daher als Anfangswert angenommen werden. Der Ablenkungswinkel wurde zu Beginn des Versuches, nach zwei und nach 25 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse des Versuches sind durch die nachstehende Tabelle illustriert:

No	Temperatur	Einwirkungsdauer	α_D	Menge des unveränderten Hyoscyamins No. 1 = 100	Verbrauch an $^n/_{100}$ H_2SO_4	Grösse der Hydrolyse	Vom angewandten NaOH verbraucht
1	+ 1,75	0 Stdn.	75'	100	42,3 ccm	0	0
2	+ 1,5	1 „	—	—	42,25 „	0	0
3	+ 1,5	2 „	30'	40	42,3 „	0	0
4	+ 1,5	5 „	—	—	42,1 „	0,62 %	2 %
5	+ 1,5	24 „	—	—	40,0 „	7,10 „	23 „
6	+ 1,5	25 „	1—2'	ca. 2	39,9 „	7,40 „	24 „
7	— 1,5	48 „	0	0	38,2 „	12,7 „	41 „

Während also nach 48 stündiger Einwirkung die Rotation auf 0 herabgegangen war, betrug die Hydrolyse in der gleichen Zeit nur 12,7 % vom angewendeten Basengemisch. Vom zugesetzten Natriumhydroxyd waren in der gleichen Zeit 41 % verbraucht worden. Im Vergleich zu Versuch 5 fällt die bei weitem raschere Racemisierung auf, die anfangs von einer merkbaren Hydrolyse nicht begleitet und auf die etwas höhere Temperatur zurückzuführen ist. Der Rest der Atropinlösung wurde wiederum durch Einleiten von Kohlensäure vom Natronhydrat befreit, zur Hälfte (= 10 % ige Atropinlösung) und dann auf ein Viertel (= 20 % ige Atropinlösung) eingedampft und auf optische Aktivität geprüft; jedoch konnte eine Ablenkung nicht mehr beobachtet werden.

Der Einfluss der Temperatur ist noch besser am folgenden Versuch zu erkennen.

Versuch 7.

Inversion bei — 6° bis — 2°. Hydrolyse bei der gleichen Temperatur und bei Zimmertemperatur (ca. 17° C.).

3,1745 g Hyoscyamin von $[\alpha]_D^{20} = -13,7^0$ (aus H. muticus) wurden mit 4 ccm Normalnatronlauge und absolutem Alkohol zu 62 ccm aufgefüllt. Je 2 ccm davon wurden wie bei Versuch 6 titriert. Anfänglicher Verbrauch 45,6 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. Ein Teil der Lösung blieb bei Zimmertemperatur stehen.

No.	Temperatur	Einwirkungsdauer	α_D	Hydrolyse in der Kälte	Verbrauch an n/100 H_2SO_4 bei Zimmertemperatur	Grösse der Hydrolyse bei Zimmertemperatur	Vom angewendeten NaOH verbraucht bei Zimmertemperatur
1	—6° C.	0 Std.	—86′	—	45,6	—	—
2	—6° „	0,5 „	—86′	—	—	7,3 %	25,58 %
3	—5° „	2 „	—79′	—	43,0	—	—
4	—2° „	5 „	—54′	—	—	15,8 %	55,1 %
5	—3° „	8 „	—40′	—	nach 6 Std. 40,0	—	—
6	—6° „	25 „	— 3′	Verbrauch an $^n/_{100}$ H_2SO_4 =42,2 Hydrolyse = 9,6 %	nach 24 Std. 37,5	22,8 %	80,0 %

Die Racemisierung ist bei — 6° ausserst gering; nach ½ Stunde ist eine Abnahme der Rotation überhaupt noch nicht wahrnehmbar; erst nach 2 Stunden beobachtet man ein Sinken derselben um 7 Minuten oder 8,1 %. Erst als dann die Temperatur auf — 2° innerhalb 5 Stunden gestiegen war, nahm die Inversion einen rascheren Verlauf. Nach 25 Stunden ist eine vollständige Racemisierung noch nicht erreicht. Die in der gleichen Zeit eingetretene Hydrolyse ist merkwürdiger Weise etwas grösser als beim Versuch 6 im selben Zeitraum, trotz niedrigerer Temperatur, nämlich 9,6 % gegen 7,4 %. Die fünfte, sechste und siebente Kolumne veranschaulichen die Hydrolyse bei Zimmertemperatur (ca. 17° C.). Dieselbe beträgt einen hohen Prozentsatz, namentlich wenn man die Menge des verbrauchten Natriumhydroxyds ins Auge fasst. Nach 24 Stunden sind bereits 80 % desselben gebunden. Will und Bredig haben nun vielleicht bei ihren Versuchen bei noch höherer Temperatur gearbeitet. Zweifellos wird die Hydrolyse alsdann noch bei weitem grösser sein, so dass also die von ihnen beobachtete Konstanz des Drehungsvermögens für Atropin vielleicht auf den vollständigen Verbrauch des Natriumhydroxyds vor beendeter Racemisierung zurückgeführt werden kann. (Vergleiche auch das Verhalten der l-Tropasäure gegen Natronlauge im letzten Kapitel der Abhandlung.) Im übrigen war die bei Zimmertemperatur stehen gebliebene Hyoscyaminlösung nach 24 Stunden vollständig inaktiv.

Nach diesen Vorversuchen wurde zum Hauptversuch, der Wiederholung des Will und Bredig'schen Versuches geschritten, jedoch mit der Veränderung, dass die Temperatur zu + 5° C. und als Lösungsmittel absoluter Alkohol gewählt wurde. Der Versuch erstreckte sich nur auf das Messen der Racemisierung. Zu gleichzeitiger Bestimmung der eingetretenen Hydrolyse fehlte die notwendige Zeit, da die Polarisation vollständig eine Arbeitskraft in Anspruch nahm. Versuch 6 lehrt übrigens, dass innerhalb der Versuchsdauer von 4¼ Stunden die Hydrolyse vernachlässigt werden kann.

Versuch 8.

Inversion bei + 5°.

Zu 15 ccm einer Auflösung von 1 g chemisch reinem Hyoscyamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -20{,}89$ (E. Merck) in absolutem Alkohol von 5° C. wurde 1 ccm Normalnatronlauge von 5° C. hinzugegeben, rasch gemischt und in eine auf + 5° C. temperierte Beobachtungsröhre von 2 dm Länge eingefüllt. Der Raum, in welchem die Untersuchungen ausgeführt wurden, besass bis zu Ende ebenfalls + 5° C. Der Anfangswinkel wurde zu 160' in der Weise ermittelt, dass zu 15 ccm einer gleich konzentrierten absolutalkoholischen Lösung des Hyoscyamins 1 ccm Wasser von 5° C. hinzugegeben wurde. Die erste Ablesung an der mit Natronlauge versetzten Lösung konnte nach 3 Minuten erfolgen.

Will u. Bredig fanden		No.	Einwirkungsdauer	α_D^5	Zeit	Vom vorhandenen Hyoscyamin sind invertiert
Einwirkungsdauer	α_D					
0	162,3'	1	0 Min.	160'	1 Stunde	58,75 %
		2	3 „	158'		
		3	11 „	142'		
22	74,3'	4	17 „	130'		
		5	22 „	115'		
		6	28 „	105'		
45	44,5'	7	35 „	96'		
		8	45 „	84'		
		9	60 „	66'		
101,5	30'	10	75 Min.	54'	1 Stunde	62,12 %
		11	90 „	42'		
		12	106 „	33'		
		13	121 „	25'		
256	19,8' (ber.)	14	181 Min.	11'	1 Stunde	56 %
		15	256 Min.	4'	1¼ Stunden	63,63 %

Die beobachteten Winkel weichen von denen, die **Will** und **Bredig** abgelesen haben, recht erheblich ab. Während anfangs, hauptsächlich wohl der höheren Temperatur wegen, α_D nach **Will** und **Bredig** bei weitem rascher zurückgeht, ist nach Verlauf von etwa $1^3/_4$ Stunden das umgekehrte der Fall. Je nach 5½ Stunden findet überhaupt keine Verringerung mehr statt, weil offenbar alles Natriumhydroxyd für die hydrolytische Reaktion verbraucht ist. Mit dieser Annahme in Uebereinstimmung steht die Thatsache, dass nach **Will** und **Bredig**[1]) in der ersten Stunde 76% von dem vorhandenen Hyoscyamin racemisiert sind; von dem vorhandenen Rest werden in weiteren 65 Minuten nur 36% und von dem nun verbleibenden Rest in 50 Minuten gar nur noch 20% racemisiert. Hingegen zeigen die von mir beobachteten Werte eine beachtenswerte Konstanz, wie aus der letzten Kolumne hervorgeht. In je einer Stunde werden von dem stets gerade vorhandenen Hyoscyamin gleiche prozentuale Mengen invertiert. Die Zahlen 58,75, 62,12 und 56 weichen so wenig von einander ab, dass die Differenzen auf Ablesungsfehler zurückgeführt werden können, die um so weniger vermeidlich sind, als stets nur eine Ablesung gemacht werden kann. Das Mittel dieser Zahlen beträgt rund 60% und diese Zahl wird auch im vierten Zeitabschnitt, der $^5/_4$ Stunden umfasst, ungefähr eingehalten. Eine genauere Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, da in diesem Fall **eine** Kreisminute bereits etwa 10% ausmacht.

Nimmt man nun an, und dazu ist man durchaus berechtigt, dass die Reaktion mit derselben Geschwindigkeit weiter verlaufen ist, so würde nach je einer weiteren Stunde α_D betragen haben:

5	Stunden	2'
6	„	0,8'
7	„	0,32'
8	„	0,12'
9	„	0,05'
10	„	0,02' etc. etc.

In der That konnte nach 12 Stunden eine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls nicht mehr beobachtet werden.

Die gefundenen Werte stehen zu einander im Verhältnis einer geometrischen Reihe und daraus folgen zwei interessante Thatsachen, nämlich:

1. Dass theoretisch eine quantitative Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin unmöglich ist und

2. dass die invertierende Kraft der Basen in gleicher Weise auf das gebildete Atropin, wie auf das restierende Hyoscyamin einwirkt.

---

[1]) Ber. 21, 2785.

Wenn also demnach theoretisch eine quantitative Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin nicht ausführbar ist, kann sie unter den obigen Bedingungen nach 12 Stunden doch als praktisch beendet angesehen werden.

Versuche, die beim Scopolamin zuerst ausgeführt wurden, liessen erwarten, dass die Gegenwart von Wasser die Nebenreaktion — die Hydrolyse — begünstigt. Deswegen wurde auch noch folgender Versuch angestellt.

Versuch 9.

Einwirkung von absolut alkoholischem Natriumhydroxyd auf absolut alkoholische Hyoscyaminlösung.

1 g Hyoscyamin von $[\alpha]_D^{20} = -20{,}89^0$ wurden in absolutem Alkohol gelöst mit 0,755 ccm einer absolut alkoholischen Natriumhydroxydlösung, von der 0,755 ccm = 1 ccm Normallauge entsprachen, versetzt und mit absolutem Alkohol zu 16 ccm aufgefüllt. Die Lösung blieb 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und war nach dieser Zeit inaktiv. Die Titration ergab, dass 7,7% des angewandten Hyoscyamins hydrolysiert waren. 1 ccm verbraucht nämlich zur Neutralisation 26,2 ccm, während für unverändertes Hyoscyamin (Atropin) und Natriumhydroxyd 27,87 ccm berechnet sind. Versuch 7 zeigt aber, dass unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von 1 ccm wässeriger Normalnatronlauge auf 15 ccm absolut alkoholischer Hyoscyaminlösung die Hydrolyse nach 6 Stunden bereits das Doppelte, nämlich 15,8%, nach 24 Stunden das Dreifache, nämlich 22,8% beträgt. Daraus folgt also, dass selbst verhältnismässig kleine Mengen von Wasser (ca. 6,25%) die hydrolysierende Wirkung des Natriumhydroxyds ausserordentlich verstärken. In dieser Thatsache dürfte die Hauptursache dafür zu erblicken sein, dass **Will** und **Bredig** eine vollständige Inaktivierung des Hyoscyamins nicht erreichen konnten, da sie zur Auflösung des Hyoscyamins ein Gemisch aus 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser und ausserdem noch wässerige Normalnatronlauge zur Inaktivierung verwendeten. Bei dieser Gelegenheit möge bemerkt werden, dass ich die von **Will** und **Bredig**[1]) beobachtete Trübung beim Vermischen einer absolut alkoholischen Hyoscyaminlösung mit wässeriger kohlensäurefreier Natronlauge nicht bestätigen kann. Es wurden stets völlig klare Mischungen erzielt.

b) Einwirkung von Tropin auf Hyoscyamin.

Wenngleich die Versuche, welche mit Natronhydrat ausgeführt wurden, schon einen guten Einblick in die obwaltenden Verhältnisse gestatteten, schien es mir doch wünschenswert dieselben noch an einer andern Base zu studieren, bei der die sogenannte Nebenreaktion, die hydrolytische Spaltung, nicht zu erwarten wäre. Mein Augenmerk fiel dabei auf das Tropin, das basische Spaltungsprodukt des Hyoscyamins resp. Atropins, welches vor allen anderen Basen manche Vorteile bot, die gewissermafsen auf der Hand lagen. Eine hydrolytische Spaltung nämlich des Tropasäure-Tropinesters = Hyoscyamin durch Tropin musste für ziemlich unwahrscheinlich gelten und vor allem war anzunehmen, dass das Tropin, wenn es überhaupt invertierend (racemisierend) wirkte, die im Hyoscyamin eventuell vorhandene Aktivität des Tropins nicht angreifen würde. Ausserdem wurde gerade das Tropin für diese Versuche gewählt, weil ich annahm, dass die Verringerung des Drehungsvermögens des unreinen Hyoscyamins aus Hyoscyamus muticus beim Aufbewahren auf die Einwirkung des Tropins, welches als Zersetzungsprodukt beigemengt sein mochte, zurückzuführen sei.

---

[1]) Ber. 21, 2782.

Versuch 10.

2,096 Hyoscyamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -20,89^0$ wurden in absolutem Alkohol zu 49,9005 ccm aufgelöst. Ungefähr die Hälfte (a), nämlich 18,4116 g wurden mit 0,5238 g Tropin (lufttrocken) versetzt, während der andre Teil (b) als solcher aufbewahrt wurde. Da das spezifische Gewicht obiger Hyoscyaminlösung = 0,80692 war, entsprachen die angewendeten 18,4116 g der Lösung 22,817 ccm oder 0,9584 g Hyoscyamin. Es kam also auf ein Molekül Hyoscyamin etwas mehr als ein Molekül Tropin (berechnet 0,4676; die Differenz ist, wie die Titration lehrt, nicht so gross, da das lufttrockne Tropin nicht unerhebliche Mengen von Feuchtigkeit enthält).

Die Lösung b zeigte im Halbschattenapparat eine Ablenkung von 105', die Lösung a von 103' an. Lösung a wurde von Zeit zu Zeit auf sein Drehungsvermögen geprüft.

Lösung a		Lösung b	
Einwirkungsdauer	α_D	Einwirkungsdauer	α_D
0 Wochen	—103'	0	—105'
1 Woche	— 97'	—	—
4 Wochen	— 85'	—	—
8 „	— 69'	—	—
12 „	— 57'	—	—
20 „	— 38'	—	—
32 „	— 29'	—	—
44 „	— 11'	—	—
52 „	— 7'	52	—60'

Der Titer der Lösung a betrug für 1 ccm bei Beginn des Versuches = 29,1 ccm, für Lösung b 14,2 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. Der Titer beider Lösungen wurde im Verlauf der Versuchszeit (= 1 Jahr) mehrmals nachgeprüft und bis zu Ende innerhalb der Versuchsfehler bald etwas (0,1 ccm) zu hoch, bald etwas zu niedrig gefunden. Eine Hydrolyse hat innerhalb eines Jahres in merklicher Weise also nicht stattgefunden.

Hingegen hat das Drehungsvermögen eine bedeutende Verminderung erfahren. Nimmt man dasselbe als Maſs für noch vorhandenes Hyoscyamin — und dazu ist man in diesem Falle durchaus berechtigt — so ergiebt sich, dass in Lösung a 93,2% und in Lösung b 42,9% Hyoscyamin zu Atropin racemisiert sind.

Einwirkungsdauer in Wochen	α_D abgelesen	α_D interpoliert	Vom vorhandenen Hyoscyamin sind racemisiert		
			in je 4 Wochen	in je 8 Wochen	in je 12 Wochen
0	— 103′		17,5%	33%	44,7%
1	— 97′				
4	— 85′				
8	— 69′		18,8 „		
12	— 57′		17,4 „	33 „	
16		— 47′	17,5 „		
20	— 38′		19,0 „		47,0 „
24		— 31′	18,4 „		
28		— 25′	19,3 „		
32	— 20′		20,0 „		
44	— 11′				45,0 „
52	— 7′			36 „	

Dass die Racemisierung vollständig gleichmässig verläuft, d. h. dass innerhalb gleicher Zeiten von dem noch vorhandenen Hyoscyamin stets ein gleicher Prozentsatz in Atropin verwandelt wird, lehrt die Tabelle. Danach verfielen unter den gegebenen Bedingungen innerhalb 4 Wochen durchschnittlich ca. 18% Hyoscyamin der Inaktivierung, in 8 Wochen 33% und in 12 Wochen ca. 45%. Die durch Interpolation gefundenen Werte sind selbstverständlich nur sehr annähernd richtige.

Das ganze Bild ähnelt durchaus dem, welches der 8. Versuch liefert. Wie dort, findet auch hier die Grösse der Racemisierung in einer geometrischen Reihe ihren Ausdruck und mit Hilfe derselben lässt sich voraussehen, innerhalb welcher Zeit die Racemisierung praktisch als beendet angesehen werden kann, da selbstverständlich theoretisch wiederum eine völlige Inaktivierung erst in der Unendlichkeit erreicht werden kann. Man wird annehmen können, dass nach weiteren 24 Wochen (im ganzen 76), $\alpha_D = 2'$, nach 100 Wochen $\alpha_D = -0{,}6'$ nach 124 Wochen $\alpha_D = 0{,}18'$ etc. sein wird.

Die Lösung b, eine einfache Auflösung von Hyoscyamin in absolutem Alkohol, hat in dem Zeitraum von 52 Wochen eine Verminderung des Drehungsvermögens an $\alpha_D = -105'$ auf $-60'$ erfahren; da der Titer der Lösung unverändert geblieben ist, beweist diese Thatsache, dass sich Hyoscyamin in absolut alkoholischer Lösung selbst racemisiert, nur viel langsamer als bei Gegenwart von Tropin. Es ist dies nicht nur darauf zurückzuführen, dass in demselben Volumen weniger Moleküle einer Base enthalten sind, sondern vor allem darauf, dass das Tropin eine viel stärkere Base als Hyoscyamin ist. Denn nach der Formel von Will & Bredig[1]) hätte bei gleicher Stärke die Lösung a erst in 24,89 Wochen eine Verminderung von α_D auf $-60'$ erleiden müssen, während wir bereits nach 12 Wochen 57' konstatieren können.

Einfluss des Lösungsmittels auf Racemisierung und Hydrolyse.

Die Versuche 7 und 9 haben bereits gezeigt, dass schon ziemlich kleine Mengen von Wasser die Hydrolyse ausserordentlich begünstigen. In Versuch 4 ist ausserdem schon angedeutet, dass Hyoscyamin durch Wasser in der Kälte hydrolysiert wird zu l-Tropasäure und Tropin. Auf die überraschende Wirkung des Wassers als Lösungsmittel wurde ich durch einen Versuch mit dem Scopolamin aufmerksam gemacht, welches in wässeriger Lösung mit Tropin versetzt an Stelle einer Verminderung des Drehungsvermögens vielmehr eine Erhöhung erkennen liess. (Cfr. Versuch 18.) Da sich herausstellte, dass es sich dabei um eine weitgehende Hydrolyse handelte und dass die dabei resultierende Tropasäure fast reine l-Tropasäure war, lag mir daran, am Hyoscyamin analoge Versuche anzustellen.

Versuch 11.

1,005 g reines Hyoscyamin an $[\alpha]_D^{20} = -20{,}89^0$ wurde — wegen seiner geringen Löslichkeit in reinem Wasser — mit Hilfe von 10 ccm absolutem Alkohol gelöst nach Zusatz von 0,574 g Tropin (lufttrocken) mit Wasser zur Marke (50 ccm) aufgefüllt. (Cfr. Versuch 3.) Hydrolyse und Racemisierung wurden wie bisher maſsanalytisch und polarimetrisch verfolgt.

---

[1]) Ber. 21, 2789.

No.	Einwirkungsdauer	α_D	Titer 1 ccm = ccm $n/_{100}$ H_2SO_4
1	0 Stunden	55,5′	14,3 ccm
2	17 „	44,5′	14,1 „
3	41 „	37,5′	—
4	96 „	36,5′	—
5	113 „	36,5′	8,6 „

Die beobachteten Zahlen boten manches überraschende. Anfangs fand eine im Verhältnis zu den bei Versuch 10 beobachteten Werten auffällige Herabminderung des Drehungsvermögens statt, während eine wesentliche Hydrolyse nicht beobachtet werden konnte. Aber schon nach etwa 41 Stunden blieb das Drehungsvermögen konstant, während nach 113 Stunden die Hydrolyse nicht mehr weit von der theoretisch berechneten entfernt war. Der Titer betrug für 1 ccm 8,6 ccm $n/_{100}$-Schwefelsäure, während für das zugesetzte Tropin (trocken gedacht!) 7,35 ccm berechnet gewesen wären, da nach der Gleichung

$$C_{17}H_{23}NO_3 + C_8H_{15}NO + H_2O = C_8H_{15}NO \cdot C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$$

bei vollständiger Hydrolyse des Hyoscyamins nur die zugesetzte Tropinmenge als freie Base zugegen sein konnte.

Nach der obengenannten Frist (113 Stunden) wurde die Lösung mit etwas mehr als der zur Bindung sämtlichen Tropins notwendigen Menge Normalschwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess beim Verdunsten eine weisse krystallinische Masse zurück, die einen schwachen Geruch nach Atropasäure besass. Zur Entfernung des letzteren wurde das Säuregemisch mit Benzol gewaschen, worin die Atropasäure leicht löslich ist, während die Tropasäure sich fast garnicht auflöst. Der aus letzterer Säure bestehende Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 112—120°.

0,1786 g wurden mit Wasser zu 9,6004 g gelöst. $\alpha_D = 1{,}02^0$ l = 1 dcm, p = 1,8603, d = 1,0027.

Daraus berechnet sich für die Tropasäure $[\alpha]_D^{20} = -54{,}68^0$. Die von Ladenburg und Hundt[1]) durch Spaltung der r-Tropasäure dargestellten optisch aktiven Komponenten zeigten folgende Konstanten:

d-Tropasäure Schmp. = 127—128° $[\alpha]_D = + 71{,}4^0$.

l-Tropasäure Schmp. = 123° $[\alpha]_D = - 65{,}2^0$ (rein, theoretisch = — 71,4°).

---

[1]) Ber. 22, 2591.

Die Verminderung des Drehungsvermögens der ursprünglichen Lösung, wie auch die Differenz des für die isolierte Tropasäure ermittelten Drehungsvermögen von dem berechneten (—71,4°) beweisen die neben der Hydrolyse eingetretene weitgehende Racemisierung. Letztere ist auf die Gegenwart des Alkohols zurückzuführen, wie aus den beiden folgenden Versuchen hervorgeht.

Versuch 12.

Die von den Versuchen 1 und 2 verbleibenden alkoholischen Hyoscyaminlösungen wurden mit etwas Wasser zusammengespült und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es trat auch nicht die geringste Krystallabscheidung ein. Als nach ca. 6 Wochen die Flüssigkeit bis auf wenige Kubikzentimeter eingedunstet war und der Alkohol sich vollständig verflüchtigt hatte, wurde mit wenig Wasser aufgenommen und die noch alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Aether bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt. Letzterer nahm nur etwa 0,03 g auf. Angewandt waren aber rund 0,9 g Hyoscyamin, so dass also alles andere hydrolysiert war. Nunmehr wurde etwas mehr als die berechnete Menge Normalschwefelsäure hinzugefügt und wiederum mit Aether erschöpft. Die Ausbeute an Säure betrug etwa 0,4 g. Der Extraktionsrückstand, welcher das Tropin als Sulfat enthalten musste, drehte noch schwach nach links (—4′), weil es noch kleine Mengen Hyoscyamin enthielt. Es wurde daher mit Goldchlorid versetzt und von dem entstandenen Niederschlag durch Filtration getrennt. Beim freiwilligen Verdunsten schieden sich durchsichtige Krystalle aus, die in der Flüssigkeit allmählich matt wurden, wie es für das Tropin typisch ist. Zerrieben und in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff vom Gold befreit, wurde eine farblose Lösung erhalten, die durchaus inaktiv war.

Das Tropin ist also im Hyoscyamin bereits inaktiv.

Die oben gewonnene Säure wurde nach dem Waschen mit Benzol aus Wasser umkrystallisiert und hierbei in durchsichtigen etwa 1 cm langen Prismen erhalten. Schmelzpunkt 124—125°.

0,2032 g mit Wasser zu 10,9045 g gelöst, lenkten im 2 dm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 2° 26,75′ (Mittel von 8 Ablesungen) nach links ab. $p = 1,8634$. $d = 1,0027$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = -65,54^\circ$.

Schmelzpunkt und spez. Drehungsvermögen nähern sich schon etwas mehr den für reine l-Tropasäure nach der d-Tropasäure zu erwartenden Werten. Immerhin hat ausser der Hydrolyse noch eine nicht unerhebliche Racemisierung stattgefunden, und zwar handelt es sich um Autoracemisierung, bedingt durch die Gegenwart von Aethylalkohol.

(Fortsetzung folgt.)

Versuch 13.

0,6 g reines Hyoscyamin $[\alpha]_D^{20}$ = —20,89° wurden mit Wasser von 16° C. unter Schütteln zwei Tage in Berührung gelassen. Die abfiltrierte Lösung lenkte im 2,2 dm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl —28′ ab. 5 ccm dieser Lösung brauchten zur Neutralisation etwa 5 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure, vier Tage später sogar nur etwa 2,5 ccm. Während sich aus ersterer Bestimmung ein Prozentgehalt an Hyoscyamin von 0,289 berechnet, ergab die Gewichtsanalyse aus 7,0742 g Lösung 0,0581 g Rückstand = 0,82 %.

Die Lösung wurde nach dem Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Normalschwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten verbleibende Säure, welche nach dem Geruch zu urteilen wiederum etwas Atropasäure enthielt, wurde direkt und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser polarisiert.

1. Direkt. 0,1715 g wurden mit Wasser zu 24,9659 g aufgelöst, α_D^{20} im 2 dm-Rohr = —55′; p = 0,68693; d = 1,002. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20}$ = —63,98°.

2. Die umkrystallisierte Säure schmolz bei 123—124°. 0,1130 g mit Wasser zu 6,135 g aufgelöst lenkten im 1 dm-Rohr —77′ ab. p = 1,842, d = 1,0027. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20}$ = —69,49°.

Dieser Wert differiert von dem berechneten —71,4° nur noch wenig, so dass also die autoracemisierende Wirkung des Hyoscyamins in wässeriger Lösung während der Versuchsdauer nur eine sehr geringfügige sein kann.

Der Vollständigkeit halber soll hier mitgeteilt werden, dass reines Atropin, wenn es mit Wasser längere Zeit in Berührung gebracht wird, in gleicher Weise wie das Hyoscyamin hydrolysiert wird, nur entsteht hierbei selbstredend r-Tropasäure. Die quantitativen Verhältnisse weichen, offenbar wegen der geringeren Löslichkeit des Atropins in Wasser, etwas ab, ohne dass jedoch ein prinzipieller Unterschied bestünde. 0,2 g Atropin wurden mit 30 ccm Wasser zwei Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. 5 ccm der filtrierten Lösung sättigten ca. 4 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. Es entspricht dies 0,2312 % Atropin. Bei der Gewichtsanalyse wurden hingegen 0,5427 % ermittelt. Beim Aufbewahren ging der Titer der Lösung noch weiter zurück: Nach 9 Tagen wurden von 5 ccm der Atropinlösung nur noch 2 ccm, nach 19 Tagen nur 1,8 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure zur Neutralisation beansprucht.

II. Scopolamin.

Das Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4$ ist wie das Hyoscyamin ein Ester der Tropasäure mit einem Alkohol von Basencharakter, dem Scopolin $C_8H_{13}NO_2$. Wie nun das Hyoscyamin der l-Tropasäureester, das

Atropin der r-Tropasäureester des Tropins ist, ist das Scopolamin der l-Tropasäureester, das i-Scopolamin (Atroscin Hesse) der r-Tropasäureester des Scopolins. Wie ferner das Tropin optisch inaktiv ist, zeigt auch das Scopolin, wie ad hoc nochmals festgestellt wurde, keine optische Aktivität, sei es in stark salzsaurer Lösung, sei es in reinem Wasser oder unter Zusatz von Borax in Wasser gelöst. Die Verhältnisse liegen also genau so wie beim Hyoscyamin. Die bei der Einwirkung von Basen eintretende Racemisierung in alkoholischer Lösung und Hydrolyse in wässeriger Lösung wird demnach hier in ganz ähnlicher Weise verlaufen wie dort. Nur in einem Punkte beobachten wir eine Differenz. Das Scopolin und infolgedessen auch das Scopolamin sind weit schwächere Basen als das Tropin und Hyoscyamin. Die geringere Basicität tritt im Verhalten des Scopolamins in absolut alkoholischer, sowohl für sich als bei Gegenwart von Scopolin hervor. In beiden Fällen findet eine Racemisierung nicht statt. Die racemisierende Wirkung der Basen wurde ausser am Natriumhydroxyd und Tropin noch am Kaliumkarbonat studiert und zwar hauptsächlich deswegen, weil O. Hesse die Möglichkeit einer Inaktivierung des Scopolamins durch Alkalien überhaupt, speziell aber durch Kaliumkarbonat abgeleugnet hat. Und zwar habe ich mich bemüht die bei der Darstellung des Scopolamins herrschenden Verhältnisse nach Möglichkeit einzuhalten, um so feststellen zu können, ob die im Handel vorkommenden Scopolamine mit niedrigerem Drehungsvermögen, letzteres der Darstellungsweise verdanken, oder von vornherein besitzen. Das Ergebnis war, dass bei blosser Anwendung von Kaliumkarbonat und bei raschem Arbeiten eine wesentliche Inaktivierung (Bildung von i-Scopolamin) nicht eintritt, dass selbige aber wohl bei längerer Berührung mit dem Kaliumkarbonat, also beim langsamen Arbeiten in nicht unbedeutendem Grade erfolgt.

Als Ausgangsmaterial für fast alle Untersuchungen dienten Scopolaminbromhydrate von E. Merck, welche wasserfrei gedacht das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -24$ bis 25^0 besassen, also nicht ganz normal drehend waren. Immerhin ist der Unterschied von der höchsten beobachten Zahl¹) $[\alpha]_D^{15} = 25{,}86^0$ so geringfügig, dass diese Präparate ohne Bedenken für die nachstehenden Versuche verwendet werden konnten.

Spezifisches Drehungsvermögen des freien Scopolamins.

Das spezifische Drehungsvermögen für das freie Scopolamin beträgt nach O. Hesse²) in absolutem Alkohol bei 2,65%iger Lösung

---

1) Ann. 303, (1898).

2) Ann. 271, 111.

$[\alpha]_D^{15} = -13,7^0$ nach W. Luboldt[1]) in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -4,5^0$; letzteres Präparat war aus einem Bromhydrat $[\alpha]_D = -14,97^0$, also einem weit unter normal drehenden bereitet worden. Meine Untersuchungen haben nun ergeben, dass das spezifische Drehungsvermögen das Scopolamin in Alkohol und in Wasser erheblich höher liegt, als bisher angenommen wurde.

1. 6 g Scopolaminbromhydrat von $[\alpha]_D^{20} = -25,15^0$ wurden in Wasser gelöst, mit Natriumbikarbonat alkalisch gemacht und sofort mit einem Aether-Chloroformgemisch (d > 1) wiederholt ausgeschüttelt. Der nach dem Abdunsten des Aether-Chloroforms im Vakuum verbleibende Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und der Gehalt an Scopolamin durch Titration mit $^n/_{100}$-Schwefelsäure ermittelt. 1 ccm erforderte zur Neutralisation 18,94 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. Daraus berechnet sich c = 5,739. Der polarisierte Lichtstrahl wurde im dm-Rohr um 61′ nach links abgelenkt; daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = -17,7^0$.

2. 2 g Scopolaminbromhydrat vom selben Drehungsvermögen wurden in derselben Weise in die freie Base verwandelt und dann in absolutem Alkohol gelöst. 2 ccm der Lösung erforderten 34,54 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure zur Neutralisation. Daher c = 5,2328. α_D^{20} im 2 dm-Rohr = 188,3′, folglich $[\alpha]_D^{20} = -17,99^0$.

3. 5 g Scopolaminbromhydrat von $[\alpha]_D^{20} = -25,29^0$ wurden wie oben in freie Base verwandelt. Letztere wurde in Wasser gelöst, wobei sich herausstellte, dass die Löslichkeit derselben erheblich grösser ist, als Luboldt für das krystallisierte Scopolamin vom niederen Drehungsvermögen feststellte. Während Luboldt[2]) in 100 ccm einer gesättigten Lösung nur 1,4785 g $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$ fand, konnte ich mit grösster Leichtigkeit Lösungen bis zu 2,8664 % der wasserfreien Base erhalten.

1 ccm obiger Lösung neutralisierte 9,46 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. Folglich c = 2,8664. α_D^{20} im 2 dm-Rohr = $-1,57^0$. Daher $[\alpha]_D^{20} = -27,4^0$.

4. Eine andere wässerige Lösung, von der 5 ccm durch 36,9 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure neutralisiert wurden (c also = 2,236) lenkte im 2 dcm-Rohr 75′ nach links ab. Daraus wird $[\alpha]_D^{20}$ zu $-27,79^0$ berechnet.

5. Eine dritte wässerige Lösung von der Konzentration 2,6967 (1 ccm wurde durch 8,9 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure neutralisiert) zeigte $\alpha_D^{20} = -1,667^0$. Folglich $[\alpha]_D^{20} = -28,09^0$.

---

[1]) Arch. d. Ph. 1898, 14.

[2]) Arch. d. Ph. 1898, 13.

Nach diesen Untersuchungen beträgt also $[\alpha]_D^{20}$ in alkoholischer Lösung rund — 18°, in wässeriger Lösung rund — 28°. Bemerkenswert ist, dass dieser Wert nicht mehr allzuweit von dem abweicht, welcher aus dem spezifischen Drehungsvermögen des wasserfreien Bromhydrats berechnet wird = — 32,77 ($[\alpha]_D$ für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$ nach O. **Hesse** = — 25,86°).

Von ähnlichem Einfluss auf das Drehungsvermögen sind Wasser und Alkohol auch bei dem Bromhydrat des Scopolamins. Der Zahl $[\alpha]_D$ = — 24,69° in wässeriger Lösung steht $[\alpha]_D$ — 15,72° in absolutem Alkohol gegenüber (Privatmitteilung von E. **Merck**).

Versuch 14.

Racemisierung des Scopolamins durch Natronhydrat.

5 g Scopolaminbromhydrat[1]) $C_{17}H_{21}NO_4HBr + 3H_2O$ = 3,46 g Scopolamin wurden in Alkohol von 94% aufgelöst mit 15 ccm Normalnatronlauge versetzt und mit Alkohol von 94% zu 100 ccm aufgefüllt. Vom zugesetzten Natronhydrat wurden zur Zerlegung des Bromhydrats 11,42 ccm verbraucht, so dass also ein Ueberschuss von 3,58 ccm Normalnatronlauge vorhanden war. 3 ccm dieser Lösung neutralisierten 44,2 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. Die Versuchstemperatur betrug anfangs + 2° C. dann — 1° C., darauf bis zum Schluss + 0,5. Verlauf der Inaktivierung und Spaltung ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Einwirkungsdauer	Temperatur	α_D	Titer für 3 ccm	Hydrolyse in %	An Natronhydrat sind noch vorhanden
0	+ 2° C.	— 47′	44,2 ccm	0	= 358 ccm $^n/_{100}$ NaOH
0,5 Std.	— 1° C.	— 36′	—	—	—
1 „	— 1° C.	— 30′	—	—	—
2 „	— 1° C.	— 23′	—	—	—
4 „	+ 0,5° C.	— 11′	40,5 ccm	10,8%	= 208 ccm $^n/_{100}$ NaOH
7 „	+ 0,5° C.	— 6′	—	—	—
24 „	+ 0,5° C.	0	37,1 ccm	20,7%	= 95 ccm $^n/_{100}$ NaOH

Der Einfluss der Temperatur ist daraus deutlich erkennbar, noch mehr aber der des Wassers, welches eine unverhältnismässig hohe hydrolytische Spaltung verursacht. Bei möglichstem Ausschluss des Wassers ist, selbst bei etwas höherer Temperatur, die Hydrolyse geringer, die Racemisierung bedeutender, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht.

---

[1]) Durch ein Missverständnis der Firma E. **Merck**, Darmstadt, gelangte Scopolaminbromhydrat für diesen Versuch zur Anwendung dessen $[\alpha]_{20}^{D}$ in 85%igem Alkohol nur — 8,94° für wasserfreies Salz betrug. (In wässeriger Lösung ca. — 15°.)

Versuch 15.

Die aus etwa 6 g Scopolaminbromhydrat $[\alpha]_D^{20} = -25,15$ dargestellte freie Base wurde in absolutem Alkohol gelöst. Das Gehalt wurde durch Titration ermittelt. 1 ccm neutralisierte 18,94 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure. 70 ccm dieser Lösung, welche also 4,0173 g Scopolamin enthielten, wurden mit so viel einer empirischen absolutalkoholischen Natronhydratlösung versetzt, dass auf 1 g freie Base 1 ccm Normallauge kam. Von der empirischen Lösung waren dazu 8,51 ccm notwendig, so dass also zusammen 78,51 ccm Lösung resultierten. Anstelltemperatur betrug + 2°, welche während des Versuches auf + 5° stieg. Anfangstiter für 1 ccm Lösung = 22,6 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure, Anfangsdrehung berechnet auf — 54′ aus dem für die absolutalkoholische Lösung abgelesenen ($\alpha_D = -61'$). Länge der Beobachtungsschicht: 1 dm.

Einwirkungsdauer	Temperatur	α_D	Titer für 1 ccm Lösung	Hydrolyse in %	An NaOH sind noch vorhanden in ccm $^n/_{100}$
0	+ 2°	— 54′	22,6 ccm $^n/_{100}$ H_2SO_4	0	401,7
½ Std.	+ 2°	— 23′	22,4 „	1,18%	386,0
1 „	+ 3°	— 10′	22,4 „	1,18%	386,0
1½ „	+ 4°	— 3′	22,3 „	1,78%	378,1
3 „	+ 4°	0 im 2 dcm-Rohr — 1′	21,9 „	4,14%	346,8
6 „	+ 5°	0	21,6 „	5,9%	323,2

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der vorigen lässt den Einfluss des Wassers leicht erkennen. Die Racemisierung ist schon nach 3 Stunden so gut wie beendet. Selbst nach sechsstündiger Einwirkung ist die Hydrolyse nur etwa halb so gross als beim vorigen Versuch nach 4 Stunden, obwohl die Temperatur diesmal etwas höher. (cfr. auch Versuch 8 und 9 bei Hyoscyamin.)

Einwirkung von Kaliumkarbonat auf Scopolamin.

Versuch 16.

1,6513 g wasserfreies Scopolaminhydrat (1,88 g krystallisiertes Salz verloren 0,2287 g = 12,17% Wasser) wurden mit Wasser zu 25,4008 g aufgelöst. d = 1,01947; p = 6,501; $\alpha_D^{20} = -3^0\,28'$; folglich $[\alpha]_D^{20} = -23,8^0$.

1. Einige Gramm dieses Bromhydrats wurden in wässeriger Lösung mit Kaliumkarbonat versetzt, wobei sich die Base als zähe Masse abschied und sofort mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand wurde in das Hydrobromid verwandelt.

1,8799 g des krystallisierten Salzes verloren beim Trocknen 0,2268 g Wasser = 12,07%. Wie oben zu 25,4008 g aufgelöst, wurde $\alpha_D^{20} = -3^0\ 28'$ und somit $[\alpha]_D^{20} = -23{,}8^0$ ermittelt. Eine Verminderung des Drehungsvermögens war also nicht eingetreten.

2. Es wurde alsdann der Versuch wiederholt, jedoch wurde durch genügende Verdünnung mit Wasser dafür Sorge getragen, dass eine Abscheidung des freien Scopolamins nicht eintrat, ferner wurde mit dem Ausschütteln der Base nach dem Zusatze des Kaliumkarbonat eine Stunde gewartet. Die wieder in das Hydrobromid verwandelte Base zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

1,8800 g verloren beim Trocknen 0,2263 g Wasser = 12,04%. Der Rückstand zu 25,4008 g aufgelöst zeigte $\alpha_D^{20} = -3^0\ 15'$, daher $[\alpha]_D^{20} = -22{,}29^0$. Die Verringerung des Drehungsvermögens ist also unverkennbar, aber immer noch eine verhältnismässig unbedeutende.

3. Bei einem dritten Versuch blieb das Scopolamin mit Potasche 8 Tage in wässeriger Lösung in Berührung. Die ausgeschüttelte und in das Hydrobromid verwandelte Base besass noch $[\alpha]_D^{20} = -4{,}12^0$ (1,3966 g wasserfreies Salz zu 25 ccm gelöst. $p = 5{,}5864$; $l = 2{,}2$; $\alpha_D^{20} = -31'$). Das Bromhydrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und analysiert.

0,9190 g verloren beim Trocknen 0,0065 g Wasser = 0,71%.

0,2097 g wasserfreie verbrauchten 7,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ = 30,13%. Das ausgeschiedene Bromsilber wog 0,1474 g = 30,28% HBr.

Für wasserfreies Scopolaminbromhydrat sind 21,1%, für Scopolinbromhydrat 34,32% berechnet. Das vorliegende Präparat bestand also aus einem Gemisch dieser beiden Salze, deren Verhältnis sich leicht berechnen lässt. Bezeichnen wir die in 0,2097 g vorhandenen Menge Scopolinbromhydrat mit x, und Scopolaminbromhydrat mit y, so ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + \quad y &= 0{,}2097 \\ 34{,}32\,x + 21{,}1\,y &= 6{,}318, \end{aligned}$$

nach denen in 0,2097 g des Salzgemisches 0,06649 g Scopolaminbromhydrat enthalten sind.

Von diesem Salzgemisch wurden 0,7031 g mit 10,028 g Wasser gelöst und polarisiert. $l = 2$; $d = 1{,}02$; p an reinem Scopolaminbromhydrat = 2,08; $\alpha_D^{20} = -13'$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} - 5{,}1^0$.

Dieser letzte Versuch lehrt, dass Kaliumkarbonat allerdings bei längerer Einwirkung ebenfalls racemisierend wirkt, gleichzeitig aber auch dass eine sehr weitgehende Hydrolyse erfolgt. Da bei der Darstellung des Scopolamins im Grossen wegen der zur vollständigen Extraktion notwendigen Zeit zum teil wenigstens ähnliche Verhältnisse obwalten dürften, kann man wohl annehmen, dass bei Verwendung von Kaliumkarbonat zur Abscheidung der Base, eine Verminderung des Drehungsvermögens bewirkt wird, deren Grösse je nach den Verhältnissen verschieden sein mag. Die starke Hydrolyse bei diesem Versuch ist durch die Gegenwart des Wassers hervorgerufen, wie das nachfolgende Experiment lehrt.

Versuch 17.

Einwirkung von Kaliumkarbonat in verdünntem Alkohol.

Die Einwirkung des Kaliumkarbonats auf Scopolamin in absolutem Alkohol konnte wegen der Unlöslichkeit des ersteren in diesem Lösungsmittel nicht studiert werden. Ich musste mich daher damit begnügen, das Verhalten in verdünntem Alkohol festzustellen.

27,5 ccm einer absolutalkoholischen Scopolaminlösung (Bromhydrat $[\alpha]_D^{20} = -25,15^0$) von 5,739 % Gehalt, also 1,578 g Scopolamin wurden mit 15,8 ccm einer etwa $\frac{2n}{5}$ Kaliumkarbonatlösung versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. α_D^{20} anfangs = $-90'$; Titer 1 ccm = 25,2 ccm $^n/_{100}$-H_2SO_4.

Einwirkungsdauer	α_D	1 ccm verbrauchte $^n/_{100}$-Schwefelsäure	Inaktiviert	Gespalten	Differenz = i-Scopolamin
0	−90′	25,2	0	0	0
1 Tag	−55′	24,4	39,0 %	6,6 %	32,4 %
2 „	−42′	24,0	53,3 „	10,0 „	43,3 „
3 „	−35′	23,8	61,1 „	11,6 „	49,5 „
4 „	−32′	23,6	64,4 „	13,3 „	51,1 „
7 „	−27′	23,0	70,0 „	18,3 „	51,7 „

Der Versuch lehrt, dass anfänglich die racemisierende Wirkung vorwaltet, während bereits nach dem vierten Tage die Hydrolyse der Racemisierung ungefähr gleichkommt; infolgedessen wurde auch der Versuch am siebenten Tage abgebrochen. Welches die Ursachen dieser auffälligen Erscheinung sein dürften, darüber habe ich meine Ansichten im Schlusskapitel dieser Abhandlung niedergelegt. Um das i-Scopolamin als solches zu charakterisieren, wurde der verbleibende Rest der Lösung, 26,5 ccm = 0,97 g ursprünglich angewendeten Scopolamins, mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit wenig Wasser verrieben. Es krystallisierten reichlich 0,5 g Base aus, die in absolutem Alkohol zu 7,5 ccm gelöst noch 7' im 1 dm-Rohr nach links ablenkten. Da c = 6,66, würde sich daraus für die freie Base $[\alpha]_D = -1,75^0$ berechnen. Das daraus dargestellte Bromhydrat enthielt 3,88 % Wasser (0,4436 g verloren über Schwefelsäure 0,0172 g Wasser) 0,4264 g des wasserfreien Salzes wurden in 6,13 ccm Wasser gelöst. α_D im 1 dm-Rohr = —10'. Folglich $[\alpha]_D = -2,5^0$. Das nochmals umkrystallisierte, zwischen Filtrierpapier abgepresste Salz enthielt nur noch 1,91 % Wasser, ein Gehalt, den auch E. Schmidt[1]) für das inaktive Bromhydrat meist gefunden hat (1,95, 2,15, 1,98 %). An der wässerigen Lösung dieses Salzes konnte eine deutliche Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles nicht mehr beobachtet werden. Ob aber wirklich vollständige Inaktivität erreicht war, muss dahingestellt bleiben, da das zur Verfügung stehende Material für genaue Bestimmungen nicht mehr ausreichte.

Einwirkung von Scopolamin, Scopolin und Tropin auf Scopolamin in wässeriger und alkoholischer Lösung.

Versuch 18.

Die freie Base aus 5 g Scopolaminbromhydrat von $[\alpha]_D^{20} = -25,29^0$ wurde in Wasser zu 110 ccm aufgelöst. Ein Teil wurde zur Bestimmung des Drehungsvermögens benutzt (siehe dort). 50 ccm wurden nach dem Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure im Vakuum in absolutem Alkohol zu 50 ccm aufgelöst, während je 25 ccm der wässerigen Lösungen direkt für nachstehende Untersuchungen verwendet wurden. a) 25 ccm der wässerigen Lösung, deren Gehalt titrimetrisch zu 0,7166 g ermittelt worden war, wurden mit 0,3917 g Scopolin versetzt, b) 25 ccm derselben Lösung als solche aufbewahrt (α_D = 94' im 2 dm-Rohr). α_D für a) betrug anfänglich —93'; da dieser Wert sich innerhalb 9 Monaten kaum verändert hatte (gefunden wurde nach 9 Monaten 91—92') nahm ich damals an, dass eine Veränderung der Substanz nicht eingetreten sei und benützte deswegen die Lösung b, um sie nach dem Zusatz von 0,3736 g Tropin auf das Verhalten gegen diese Base zu prüfen. Zu meinem Erstaunen verbrauchte 1 ccm dieser Lösung, als nach 24 Stunden zum ersten Male der Titer bestimmt wurde, zur Neutralisation nur 10,68 ccm, ungefähr soviel, als wenn überhaupt kein Tropin zugesetzt worden wäre. α_D betrug, als es nach zwei Tagen zum ersten Mal bestimmt wurde, 104', hatte sich also erhöht. Es konnte daher nur an eine Spaltung gedacht werden, bei der sich l-Tropasäure gebildet haben musste. Als nach fünf Tagen eine Veränderung nicht mehr beobachtet wurde, wurde die Tropasäure nach dem Ansäuern ausgeäthert. Ueber ihre Eigenschaften wird später berichtet werden.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1898, 57, 61, 67.

Von der Annahme geleitet, dass die Spaltung des Scopolamins der Wirksamkeit des Tropins zuzuschreiben sei, wiederholte ich den Versuch mit einer frisch bereiteten wässerigen Scopolaminlösung in etwas grösserem Maſsstabe.

Zu 96 ccm einer 2,236%igen wässerigen Lösung wurden 1,12 g lufttrockenes Tropin zugesetzt. Das Ergebnis war folgendes:

Einwirkungsdauer	1 ccm neutralisierte ccm $^n/_{100}$ H_2SO_4	Einwirkungsdauer	α_D im 2 dm-Rohr
0	13,4 ccm	0	— 74 — 75'
22 Stunden	10,2 „	5 Stunden	— 70 — 71'
46 „	9,6 „	21 „	— 64'
166 „	9,0 „	46 „	— 64'
		166 „	— 64'

Die gehegten Erwartungen wurden nach diesen Zahlen nicht erfüllt. Die Hydrolyse erfolgte bei weitem langsamer, an Stelle der erwarteten Steigerung von α_D trat Verminderung ein, die allerdings nach 21 Stunden bereits konstant war. Zwar stellte sich beim Ausäthern der Tropasäure heraus, dass dieselbe linksdrehend war und das anscheinend annähernd normal, die Resultate mit obiger Lösung b beweisen aber, dass die mit Tropin versetzte Lösung des Scopolamins im wesentlichen bereits kein Scopolamin mehr enthalten haben kann, sondern freiwillig durch Autohydrolyse in tropasaures Scopolin übergegangen war. Das Drehungsvermögen der daraus isolierten Tropasäure zeigte, dass ausser Hydrolyse auch eine geringfügige Racemisierung eingetreten war.

Durch vorstehende Versuche bleibt auch unentschieden, ob die Gegenwart des Tropins die Hydrolyse beschleunigt, wie man erwarten kann, oder nicht. Diese Frage wird durch den folgenden Versuch beantwortet.

Versuch 19.

Eine Auflösung von Scopolamin in Wasser von der Konzentration $c = 2,6967$ sättigte in frisch bereitetem Zustande 8,9 ccm $^n/_{100}$-Schwefelsäure pro 1 ccm Lösung. Nach 5 Tagen war der Titer auf 7,75 ccm, nach 18 Tagen auf 6,3 ccm, nach 28 Tagen auf 5,2 ccm herabgegangen. Die Hydrolyse betrug also nach 120 Stunden ca. 13 %, nach 432 Stunden ca. 30 %, während bei Gegenwart von Tropin in 166 Stunden ca. 60 %

des Scopolamins der Hydrolyse verfielen. Die Autohydrolyse des Scopolamins erfolgt übrigens erheblich langsamer als die des Hyoscyamins und Atropins (cfr. Versuch 13). Die Erklärung dafür liegt wiederum in der geringeren Basicität des Scopolamins.

Versuch 20.

Die bei Versuch 18 bereitete absolutalkoholische Lösung des Scopolamins, von der auch 1 ccm 9,46 ccm $^{n}/_{100}$-Schwefelsäure hätte neutralisieren sollen, bestand nicht mehr aus reinem Scopolamin. Vielmehr war, wie auch nach vorstehenden Versuchen zu erwarten war, eine teilweise Hydrolyse eingetreten, die sich im veränderten Titer und Drehungsvermögen bemerkbar machte. Der Titer für 1 ccm betrug nur noch 9,16 ccm $^{n}/_{100}$-Schwefelsäure, während α_D zu — 75′ ermittelt wurde.

Hätte reines Scopolamin vorgelegen, so würde sich daraus $[\alpha]_D^{20}$ zu — 21,8° berechnet haben, während dasselbe thatsächlich nur zu etwa — 18° ermittelt worden ist. Immerhin war diese Lösung noch durchaus geeignet, um die Einwirkung von Scopolamin, Scopolin und Tropin auf Scopolamin in alkoholischer Lösung studieren zu können.

1. Ein Teil der absolut alkoholischen Lösung blieb für sich stehen.

2. Ein anderer Teil wurde mit Scopolin versetzt. Zu 15,5191 g Lösung wurden 0,3917 g Scopolin zugesetzt. Der Titer dieser Lösung betrug für 1 ccm = 20,2 ccm $^{n}/_{100}$-Schwefelsäure. α_D^{20} = — 70 bis 71′. In beiden Fällen blieben Titer und Ablenkungswinkel während einer neunmonatlichen Beobachtungsdauer unverändert. Eine merkliche Racemisierung trat also nicht ein. Infolge dessen wurde

3. die obige Lösung 1 mit 0,3736 g Tropin versetzt. Der Titer dieser Lösung betrug anfangs für 1 ccm = 20 ccm $^{n}/_{100}$ Schwefelsäure α_D = — 71′. In diesem Falle trat eine konstant verlaufende Verminderung des Drehungsvermögens ein, während der Titer im Laufe der Beobachtungszeit (20 Wochen) unverändert blieb.

Einwirkungsdauer in Wochen	α_D abgelesen	α_D interpoliert	Vom jeweilig vorhandenen Scopolamin sind racemisiert in je 4 Wochen	in je 8 Wochen	in je 12 Wochen
0	—71′		17 %	31 %	40,9 %
2	—63′				
4		—59′			
8	—49′		17 „		
12	— 42′		14,3 „		38 „
16		—36′	14 „	29 „	
20	—30′		16,7 „		

Die Daten vorstehender Tabelle zeigen eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit den bei der Einwirkung von Tropin auf Hyoscyamin erzielten. Wie dort beobachten wir auch hier eine innerhalb der Fehlergrenzen sich haltende, grosse Regelmässigkeit in der Verminderung des Drehungsvermögens. Nur ist dieselbe nicht ganz so gross wie beim Hyoscyamin. Da aber die Racemisierung unter der Einwirkung von Natronhydrat beim Scopolamin eher rascher verläuft als beim Hyoscyamin, ist der Grund für diese Thatsache in etwas anderem zu suchen. Abgesehen von den Konzentrationsverschiedenheiten dürfte das Hauptmoment darin zu finden sein, dass beim Hyoscyamin ausser der Tropinwirkung noch die Autoracemisierung in Frage kommt, während letztere beim Scopolamin praktisch gleich Null ist.

l-Tropasäure aus l-Scopolamin und ihr Verhalten gegen Natronhydrat.

Die Tropasäure, welche beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung vom Versuch 18b mit Aether erhalten wurde, zeigte noch kein normales Drehungsvermögen.

0,2857 g mit Wasser zu 15,274 g aufgelöst lenkten bei $d = 1{,}0027$, $p = 1{,}8705$, $l = 2{,}2$ den polarisierten Lichtstrahl um — 2,6° ab. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = -63{,}01^0$, während Ladenburg und Hundt für noch nicht ganz reine l-Tropasäure — 65,2° gefunden hatten. Durch Umkrystallisieren stieg das Drehungsvermögen auf $[\alpha]_D^{20} = -67{,}68^0$ ($d = 1{,}0027$, $p = 1{,}8663$, $l = 2$, $\alpha_D^{20} = -2{,}533^0$). Es war daher anzunehmen, dass der direkt gewonnenen Säure eine Verunreinigung beigemengt war. Als solche wurde Atropasäure erkannt.

Noch reiner, man kann wohl sagen rein war die l-Tropasäure, welche bei 166stündiger Einwirkung von Tropin auf wässerige Scopolaminlösung erhalten wurde (cfr. Versuch 18). Die Entstehung von Atropasäure konnte zwar ebenfalls beobachtet werden, letztere wurde jedoch vor der weiteren Untersuchung durch Waschen mit Benzol vollständig beseitigt. Die l-Tropasäure wurde aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei schied sich dieselbe zunächst in undurchsichtigen, seideglänzenden Drusen aus. Beim Stehen verschwanden dieselben je nach den Umständen in 12 Stunden bis einigen Tagen und gingen dabei in durchsichtige, derbe, mehrere Centimeter lange Nadeln über. Dieselben schmolzen bei 125—126°. Das spezifische Drehungsvermögen wurde zu — 71,81° ermittelt. 0,3601 g mit Wasser zu 19,4411 g aufgelöst ($p = 1{,}8525$, $d = 1{,}0027$) lenkten im 2 dm Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 2° 56′ nach links ab.

Für die reine d-Tropasäure haben Ladenburg und Hundt (l. c.) als Schmelzpunkt 127—128° und $[\alpha]_D = +71{,}4^0$ angegeben.

Da die Racemisierung des Hyoscyamins und Scopolamins nichts anderes als eine Racemisierung der in ihnen als Ester enthaltenen l-Tropasäure ist, habe ich es für wünschenswert gehalten, das Verhalten der l-Tropasäure selbst gegen Alkalien zu studieren. Ich erwartete dabei dieselben Verhältnisse beobachten zu können, wie beim Hyoscyamin und Scopolamin, doch sollte ich mich darin vollständig getäuscht sehen. Das Drehungsvermögen der l-Tropasäure wird durch die Einwirkung von Alkalihydroxyden nicht verändert. Die Versuche, welche mit l-Tropasäure $[\alpha]_D^{20} = -71,81^\circ$ ausgeführt wurden, konnten zwar nicht ganz unter den gleichen Bedingungen angestellt werden, wie beim Hyoscyamin und Scopolamin, da das tropasaure Natrium in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist; immerhin habe ich versucht, denselben so nahe wie möglich zu bleiben, sodass an der Beweiskraft der beobachteten Thatsachen kein Zweifel sein kann.

Versuch 21.

0,24 g reiner l-Tropasäure wurden zu 20 ccm mit 50%igem Alkohol aufgelöst. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 1 ccm einer absolut alkoholischen Natronlauge, deren Titer 5 ccm = 4,55 ccm $^n/_1$ betrug, versetzt, so dass also nach Neutralisation der Tropasäure, wozu 28,9 mg Natriumhydroxyd erforderlich waren, noch 7,5 mg freies Natriumhydroxyd verblieben, während nach dem von **Will** und **Bredig** beim Hyoscyamin gewählten Verhältnis 8,35 mg erforderlich gewesen wären. 10 ccm wurden mit 1 ccm absolutem Alkohol versetzt, um daraus den Anfangswinkel zu bestimmen. Es stellte sich jedoch heraus, dass dies in dem vorliegenden Falle nicht angängig war, da $[\alpha]_D$ für Tropasäure erheblich höher liegt, als für tropasaures Natrium. Einem Winkel von 60′ stand bei gleichem Gehalt an Tropasäure an Alkali gebenden 40—41′ gegenüber. Dieser Winkel blieb bei einer dreitägigen Beobachtungsdauer (Temperatur = 8° C.) unverändert. Würde aber Natriumhydroxyd im gleichen Sinne und mit der gleichen Geschwindigkeit auf Tropasäure eingewirkt haben, wie auf Hyoscyamin oder Scopolamin, so hätte eine sichtbare Verminderung des Drehungswinkels schon nach wenigen Minuten, eine völlige Racemisierung aber mindestens innerhalb 24 Stunden eintreten müssen. Mit Rücksicht auf die Einbasizität aber Zweiatomigkeit der Tropasäure wurde alsdann die obige Lösung noch mit einem weiteren Kubikzentimeter derselben annähernd normalen Natronlauge versetzt, so dass also nunmehr, selbst unter Annahme der Bildung eines basischen Salzes, noch 15 mg freies Natriumhydroxyd in Lösung waren.

Der Anfangswinkel betrug in diesem Falle — 36′, blieb aber innerhalb 5 Tagen ebenfalls völlig konstant. Damit war also bewiesen, dass die l-Tropasäure an sich durch Alkalien nicht racemisiert wird. Es ist dies von nicht zu unterschätzender Bedeutung; denn da bei der Einwirkung von Basen auf Hyoscyamin und Scopolamin ausser der Racemisierung namentlich bei Gegenwart von Wasser auch Hydrolyse erfolgt, Hyoscyamin und Atropin, Scopolamin und i-Scopolamin aber letzterer in gleichem Verhältnis unterliegen dürften, sind wir wohl zu der Annahme berechtigt, dass namentlich bei der Versuchsanordnung, wie sie Will und Bredig wählten, stets etwas l-Tropasäure entstehen muss. Da ferner die l-Tropasäure nicht durch Basen racemisiert wird, kann die Reaktionsflüssigkeit nicht inaktiv werden. Vielleicht ist auch hierauf hauptsächlich zurückzuführen, dass Will und Bredig niemals völlig inaktive Flüssigkeiten erhalten haben. Auch der Versuch 17 erfährt durch dieses Verhalten der l-Tropasäure eine eigentümliche Beleuchtung. Gegen Ende des Versuches ist die Abnahme von α_D nur noch eine sehr geringe im Verhältnis zu der auftretenden hydrolytischen Spaltung und zu der Anfangsgeschwindigkeit der Racemisierung. Ich möchte annehmen, dass die gegen Ende des Versuchs noch bestehende Aktivität nur noch zum kleinsten Teile dem Scopolamin, hauptsächlich aber gebildeter l-Tropasäure zuzuschreiben ist. Zu der Zeit, als die Einwirkung von Kaliumkarbonat auf Scopolamin studiert wurde, war mir von diesen Verhältnissen noch nichts bekannt, sodass ich meine jetzige Anschauung auf ihre Richtigkeit noch nicht untersuchen konnte. Es soll dies bei einer späteren Gelegenheit nachgeholt werden. Ebenso soll geprüft werden, ob, wie wohl zu erwarten steht, andere Ester der l-Tropasäure durch Basen racemisiert werden.

140. Zur Prüfung des Atropinsulfats.

Von J. Gadamer.

Nach der Forderung des D. A.-B., IV. Ausgabe soll das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Atropinum sulfuricum aus einem Atropin vom Schmelzpunkt 115,5° dargestellt werden und selbst gegen 180° schmelzen. Diese Forderungen wollen die Gegenwart von Hyoscyaminsulfat nach Möglichkeit ausschliessen. Nach einer Privatmitteilung von E. Merck-Darmstadt vom 7. Mai 1899 an Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Schmidt stehen dieselben jedoch im Widerspruch mit den von ihm gelegentlich der Darstellung des Alkaloides gemachten Erfahrungen. Aus dieser Korrespondenz entnehme ich auszugsweise nachstehende Sätze:

Das für eigene wissenschaftliche[1]) Untersuchungen dargestellte völlig inaktive Atropin schmolz bei 112—113°; eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch Umkrystallisieren konnte nicht erreicht werden.

Das aus der reinen Base dargestellte Golddoppelsalz hat den Schmelzpunkt 134—136°. Das entsprechende Sulfat, welches durch Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln, nicht durch Fällung gewonnen wurde, schmilzt bei normaler Temperatursteigerung bei 185 bis 187° C. Da der Schmelzpunkt ein Zersetzungsschmelzpunkt ist, so sinkt derselbe beim langsamen Erhitzen auf 182—183°, bei schnellerem steigt er auf 188—189°.

E. **Merck** hält es daher für bedenklich, den Schmelzpunkt „gegen 180°“ zu verlangen, „zumal sich in der Fabrikation ein absolut von Hyoscyamin befreites Atropin nicht herstellen lasse“. Als brauchbare und genügende Prüfungsmethode schlägt E. **Merck** die Bereitung des Golddoppelsalzes und die Bestimmung des Schmelzpunktes des letzteren, der bei 135—138° liegen soll, vor.

Um festzustellen, ob diese Einwendungen E. **Merck's** berechtigt seien, habe ich nach der in der vorstehenden Arbeit „Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin etc.“ angegebenen Methode aus einem Hyoscyamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -13{,}7^0$ absolut reines, inaktives, also hyoscyaminfreies Atropin dargestellt. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Atropin bestand aus blendend weissen, feinen Nädelchen, die unzerrieben im **Roth**'schen Apparat bei 115 bis 116° C. schmolzen, während im zerriebenen, sorgfältig getrockneten Zustande der Schmelzpunkt etwas niedriger, übereinstimmend mit E. **Merck** zu 112—113° gefunden wurde. Eine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtstrahles konnte selbst in 20%iger Lösung bei einer Beobachtungsschicht von 2,2 dm Länge nicht konstatiert werden.

Aus diesem reinen Präparat wurde das Sulfat dargestellt, indem eine konzentrierte alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert wurde. Nach dem Eindunsten zur Trockne wurde das zurückbleibende Sulfat in wenig heissem absolutem Alkohol gelöst und mit noch so viel heissem Aceton versetzt, dass in der Wärme eine Abscheidung des Sulfates gerade noch nicht eintrat. Die Lösung wurde dann gut bedeckt in ein grösseres Gefäss mit heissem Wasser (ca 50° C.) eingestellt und darin erkalten gelassen. Das Atropinsulfat schied sich so in mehr als zentimeterlangen, weissen, schwach glänzenden, sehr dünnen Nadeln aus, die abgesogen und mit einem Alkohol-Acetongemisch nachgewaschen wurden. Dieses Präparat war völlig rein, wie aus dem analytischen Material ersichtlich ist.

---

[1]) Anm. Das von E. **Merck** in den Handel gebrachte Atropin ist nach seinen eigenen Angaben niemals völlig inaktiv, also nicht frei von Hyoscyamin.

1. 0,3397 g verloren bei 100° 0,0077 g Wasser = 2,3 % und gaben 0,1139 g $BaSO_4$ = 14,1 % Schwefelsäure, wasserhaltig resp. 14,43 % wasserfrei.
2. 0,2585 g verloren über Schwefelsäure 0,0055 g Wasser = 2,1 %.
3. 0,1988 g verloren über Schwefelsäure 0,0045 g Wasser = 2,3 %.
4. 0,1943 g getrockneter Substanz gaben 0,4280 g CO_2 und 0,1240 g H_2O = 60,1 % C und 7,1 % H.

	Gefunden:				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$:	
H_2O:	2,3	2,1	2,3	—	2,59	
C:	—	—	—	60,1	60,3	wasserfrei.
H:	—	—	—	7,1	7,15	
H_2SO_4:	14,4	—	—	—	14,45	

Dieses reine Atropinsulfat zeigte bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ein sehr merkwürdiges Verhalten.

Vollständig entwässert (über Schwefelsäure) schmolz es bei langsamem Erhitzen im Roth'schen Apparat bei 183—184,5°; dasselbe Präparat unmittelbar nachher in die Kapillare gebracht schmolz im Schwefelsäurebade (nach der Vorschrift des D. A.-B. IV) bei 156 bis 160°. Von neuem über Schwefelsäure getrocknet und nach der Vorschrift des D. A.-B. IV erhitzt, schmolz es nun bei 187—188°, während das unmittelbar nachher im Roth'schen Apparat geprüfte Salz bei 160—161° schmolz. Diese Thatsachen bestätigen einerseits die von E. Merck gemachten Beobachtungen, andererseits zeigen sie, dass schon die kleinsten Mengen von Feuchtigkeit den Schmelzpunkt um über 20° herabdrücken. Die Schmelzpunkte 156—160° und 160 bis 161° liegen übrigens in gleicher Höhe wie die früher von mir[1]) für das wasserhaltige Salz ermittelten Schmelztemperaturen (151—154°; 161°). Es liegt auf der Hand, dass ein Schmelzpunkt, dessen Höhe durch geringfügige Umstände so wesentlich verändert werden kann, nicht geeignet ist, als Kriterium der Reinheit verwendet zu werden. Ob aber das Golddoppelsalz zum Nachweis von Hyoscyamin im Atropin brauchbar ist, ist ebenfalls fraglich, da schon ziemlich grosse Mengen von Hyoscyamin zugegen sein müssen, wenn der Schmelzpunkt wesentlich erhöht werden soll. Eher könnte noch mit der fraktionierten Fällung durch Goldchlorid etwas erreicht werden, da hierbei Hyoscyamin sich zuerst zeigen würde. Ich halte es aber für ausgeschlossen, dass eine derartige Prüfung, welche die Verwendung von Gold als Reagens verlangt, in die pharmazeutische Praxis eingeführt werden kann. Die einfachste, allerdings im pharmazeutischen Kleinbetrieb

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1896, 547.

auch nur ausnahmsweise anwendbare Prüfungsmethode auf Hyoscyamin bleibt daher die Polarisation. Nach dem in der vorstehenden Arbeit Mitgeteilten kann übrigens die Darstellung eines völlig inaktiven Atropins auch im Fabrikbetriebe keine Schwierigkeiten mehr machen, auch nicht mit erheblichen Kosten verbunden sein, so dass man berechtigt ist, ein hyoscyaminfreies, reines Atropin zu fordern.

Bei diesem Verlangen gehe ich von dem Gesichtspunkte aus, dass Hyoscyamin und Atropin in ihrer therapeutischen Wirkung verschieden sind, wie in pharmakologischen und toxikologischen Arbeiten und Lehrbüchern angegeben wird. Ich gestehe allerdings, dass mir die Möglichkeit einer verschiedenartigen Wirkung nicht recht einleuchten will, da die Konstitution der beiden Basen ja durchaus dieselbe ist. Bestehen diese Verschiedenheiten aber nicht, so wäre es vom ökonomischen Standpunkte aus unrecht, wollte man die leichter und billiger darstellbaren Basengemische zu Gunsten der schwieriger erhältlichen, teureren, aber nicht anders wirkenden reinen Basen vom arzneilichen Gebrauch ausschliessen.

141. Ueber die Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanids und Kupferrhodanürs.

Von Dr. F. M. Litterscheid.

Nachdem durch die von Malmberg[1] auf Veranlassung des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E. Schmidt[2] ausgeführten Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen des Kupfercyanürcyanids festgestellt worden war, dass die nach den zahlreichen Litteraturangaben anscheinend in grosser Mannigfaltigkeit isolierbaren grüngefärbten Verbindungen nach der Formel: $Cu^3(CN)^4 + 3\,NH^3$, dass die blaugefärbten Verbindungen nach der Formel: $Cu^3(CN)^4 + 4\,NH^3$ und die violettgefärbten Verbindungen nach der Formel: $Cu^3(CN)^4 + 2\,NH^3$ zusammengesetzt sind, musste die Frage interessieren, ob auch Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanürrhodanids von analoger Zusammensetzung herstellbar sind. Gleichzeitig schien es wünschenswert, die durch Meitzendorff[3] angebahnte Kenntnis über die Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanids und Kupferrhodanürs wenn möglich zu erweitern.

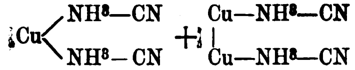
---

[1] Arch. d. Pharm. 236, S. 248 ff.

[2] Ibid. 236, S. 246.

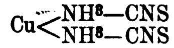
[3] Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 56, S. 85 ff. (1842).

Die untenstehenden Versuche, die ich auf Wunsch des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E. Schmidt vornahm, zeigen, das zwischen den Verbindungen des Cyans bezw. des Rhodans mit Kupfer und Ammoniak bezüglich ihrer Bildung und Zusammensetzung wesentliche Unterschiede bestehen. Unter Bedingungen, unter denen nach Malmberg (l. c.) das leicht isolierbare und beständige Kupfercyanürcyanidammoniak folgender Zusammensetzung gebildet wird,



$$Cu<\begin{matrix}NH^3—CN\\NH^3—CN\end{matrix} + \begin{matrix}Cu—NH^3—CN\\|\\Cu—NH^3—CN\end{matrix}$$

entsteht analog das ebenfalls leicht isolierbare und beständige Kupferrhodanidammoniak:

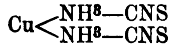


$$Cu<\begin{matrix}NH^3—CNS\\NH^3—CNS\end{matrix}$$

Während sich, wie Malmberg zeigte, nach Dufau's[1]) Angaben durch Lösen von Kupfercyanürcyanid in Ammoniak und Stehenlassen der Lösung an der Luft das grüngefärbte Kupfercyanürcyanidammoniak erhalten lässt, wirkt Ammoniak auch in konzentrierter Form (25—30%) auf Kupferrhodanürrhodanid selbst bei längerem Kochen nur träge ein. Die abfiltrierte Lösung ist blau gefärbt und liefert die typischen Nadeln des Kupferrhodanidammoniaks.

Kupferrhodanid-Ammoniak.

Meitzendorff (l. c.) erhielt eine blaugefärbte, in Nadeln krystallisierende Ammoniakverbindung des Kupferrhodanids, als er reines Kupferrhodanid in Ammoniak löste, oder Kupferrhodanür mit Ammoniak digerierte. Es ist indessen nicht notwendig zur Darstellung dieser Verbindung, für welche Meitzendorff folgende Zusammensetzung ermittelte,



$$Cu<\begin{matrix}NH^3—CNS\\NH^3—CNS\end{matrix}$$

von den genannten reinen Substanzen auszugehen. Sie scheidet sich bereits beim Stehen einer mit verdünntem Ammoniak und Rhodanammoniumlösung versetzten Kupfersulfatlösung in Krusten aus, die sich aus sehr feinen Nadeln aufbauen. Durch Umkrystallisieren dieser mit wenig Wasser abgewaschenen Krusten aus warmem etwas ammoniakhaltigem Wasser lassen sich, besonders nach Zusatz von gleichviel Alkohol, stark glänzende, luftbeständige, zu blauen Drusen angeordnete Nadeln gewinnen.

Die Kupferbestimmungen wurden teils durch Fällung des in Ammoniak gelösten, sodann mit Salzsäure eben sauer gemachten Salzes mit H^2S und darauf folgende Ueberführung des gebildeten Sulfids in das Sulfür, teils durch Behandlung des direkten Glührückstandes mit Methylalkohol bis zum Verbleiben von reinem Kupfer ausgeführt.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 59, 498.

1. 0,2024 g lieferten 0,075 g Cu^{2}S = 29,60 % Cu
2. 0,3350 „ „ 0,1248 „ Cu^{2}S = 29,75 „ Cu
3. 0,2224 „ „ 0,0675 „ Cu = 29,54 „ Cu

Die Bestimmung des Rhodangehaltes geschah nach der Volhard'schen Methode, indem die Lösung des Salzes in Ammoniak mit einem Ueberschusse von $^1/_{10}$ Norm.-$AgNO^3$-Lösung versetzt und der Ueberschuss der letzteren nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit $^1/_{10}$ Norm.-Rhodanammonlösung zurückgemessen wurde.

4. 0,2218 g verbrauchten 20,5 ccm $^1/_{10}$ Norm.-$AgNO^3$-Lösung = 53,60 % CNS
5. 0,2046 „ „ 19,1 „ „ „ = 54,13 „ „

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wurde das mit Wasser angeschüttelte Salzpulver mit Kalilauge der Destillation unterworfen und das Destillat in überschüssiger $^1/_{10}$ Norm.-HCl aufgefangen. Der Ueberschuss der Salzsäure wurde durch Rücktitration mit $^1/_{10}$ Norm.-KOH (Rosolsäure als Indikator) ermittelt.

6. 0,2044 g verbrauchten 18,6 ccm $^1/_{10}$ Norm.-HCl = 15,47 % NH^3.

	Gefunden:	Berechnet für $Cu<\begin{smallmatrix}NH^3-CNS\\NH^3-CNS\end{smallmatrix}$
	%	%
Cu =	29,60, 29,75, 29,54	29,78
CNS =	53,60, 54,13	54,35
NH^3 =	15,47	15,91.

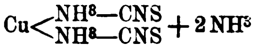
Wird die Verbindung längere Zeit mit Wasser geschüttelt oder stehen gelassen, so geht unter teilweiser Abscheidung von Kupferrhodanür eine geringe Menge in Lösung. Im übrigen konnte ich Meitzendorff's Angaben bestätigen.

Ausser dieser eben beschriebenen Verbindung lässt sich aber auch eine ammoniakreichere mit Leichtigkeit gewinnen, wenn man eine konzentrierte Kupfersulfatlösung mit 25—30 % NH^3 und mit hinreichenden Mengen einer konzentrierten Rhodanammoniumlösung versetzt. Derselbe Körper entsteht ferner beim Auflösen der ammoniakärmeren Verbindung: $Cu(NH^3 \cdot CNS)^2$, in stärkstem Ammoniak und Stehenlassen der Lösung. Hierbei scheiden sich alsbald kleinere oder grössere (bis zu 2 cm) rhombische Einzeltafeln von tiefdunkelblauer Farbe aus, oder aber grosse aus ebensolchen Tafeln zusammengesetzte Drusen. Die Krystalle besitzen einen lebhaften Glanz, der aber an der Luft infolge der sofort eintretenden reichlichen Ammoniakabgabe verschwindet. Sie sind nur in einer feuchten Ammoniakatmosphäre unverändert zu erhalten. Die Zusammensetzung dieser unbeständigen Verbindung ist folgende:

$$Cu<\begin{smallmatrix}NH^3-CNS\\NH^3-CNS\end{smallmatrix} + 2\,NH^3.$$

Obwohl das Salz erst unmittelbar vor der Wägung aus der Ammoniaksphäre herausgenommen und schnell zwischen Filtrierpapier abgepresst wurde, fielen die Analysenwerte noch sehr schwankend aus.

1. 0,1926 g lieferten 0,0624 g $\mathrm{Cu^2S}$ = 25,97 % Cu
2. 0,2162 „ „ 0,0698 „ „ = 25,78 „ „
3. 0,4764 „ „ 0,1502 „ „ = 25,12 „ „
4. 0,5018 „ verbrauchten 77,5 ccm $^1/_{10}$ Norm.-HCl = 26,24 % $\mathrm{NH^3}$
5. 0,3934 „ „ 61,2 „ „ „ = 26,44 „ „
6. 0,1986 „ „ 33,1 „ „ „ = 28,34 „ „
7. 0,2142 „ „ 17,4 „ „ Norm.-$\mathrm{AgNO^3}$-Lösung = 47,10 % CNS
8. 0,5412 „ „ 43,0 „ „ „ = 46,00 „ „
9. 0,5238 „ „ 41,8 „ „ „ = 46,27 „ „

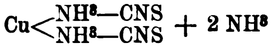


$$\mathrm{Cu{<}^{NH^3-CNS}_{NH^3-CNS} + 2\,NH^3}$$

Gefunden:	Ber. für $\mathrm{Cu{<}^{NH^3-CNS}_{NH^3-CNS} + 2\,NH^3}$
%	%
Cu = 25,97, 25,78, 25,12	25,68
$\mathrm{NH^3}$ = 26,24, 26,44, 28,34	27,46
CNS = 47,10, 46,00, 46,27	46,86.

Zur weiteren Bestätigung der angenommenen Formel liess ich eine schnell abgewogene Menge des noch unverwitterten Salzes 8 Tage über Schwefelsäure stehen.

Hierbei verloren 0,4426 g Substanz 0,0602 g an Gewicht = 13,60 % $\mathrm{NH^3}$.



$$\mathrm{Cu{<}^{NH^3-CNS}_{NH^3-CNS} + 2\,NH^3}$$

Gefunden:	Berechnet für $\mathrm{Cu{<}^{NH^3-CNS}_{NH^3-CNS} + 2\,NH^3}$
2 $\mathrm{NH^3}$ = 13,60 %	2 $\mathrm{NH^3}$ = 13,73 %.

Kupferrhodanür-Ammoniak.

Wenn man reines Kupferrhodanür längere Zeit mit Ammoniak kocht, so findet allmählich, was auch Meitzendorff bereits beschreibt, unter Blaufärbung Lösung statt. Aus dem kochend heissen Filtrate scheiden sich alsbald grössere, stark glänzende Nadeln ab, die auf Fliesspapier gesammelt, sofort grau oder grünlich werden und ihren Glanz verlieren. Es gelang nicht, dieselben in einem analysierbaren Zustand zu erhalten. Immerhin konnte der Nachweis geführt werden, dass diese Verbindung ammoniakhaltig ist. Die weissen Krystalle sind auch in einer Ammoniakatmosphäre nicht haltbar, sondern gehen unter diesen Verhältnissen allmählich in die Tafeln des ammoniakreicheren Kupferrhodanids über. Bewahrt man sie lange Zeit an der Luft auf, so restiert schliesslich Kupferrhodanür.

Das blaugefärbte Filtrat von diesen unbeständigen Nadeln liefert je nach der vorhandenen Ammoniakmenge beim Stehen Krystalle des ammoniakärmeren oder -reicheren Kupferrhodanids. Beim Kochen einer Probe desselben Filtrates scheidet sich ein braunschwarzes Pulver ab, das sich in starkem Ammoniak auch beim Kochen kaum löst, leicht jedoch nach Zusatz von Rhodanammonium mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Aus dieser Lösung lassen sich, je nach den vorhandenen Ammoniakmengen, die Verbindungen des Kupferrhodanids mit Ammoniak gewinnen.

Ein Versuch, das Kupferrhodanürrhodanid, welches nach **Hull's**[1]) Angaben durch Lösen von Kupferrhodanür in erwärmter alkoholischer Rhodankaliumlösung und darauffolgendes Verdampfen des Filtrates hergestellt war, durch Digerieren oder Kochen mit Ammoniak in ein Kupferrhodanürrhodanidammoniak überzuführen, verlief ohne positives Ergebnis. Selbst bei längerem Kochen mit 25 % NH^3 wird nur eine geringe Menge der opermentgelben Verbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit verändert. Aus dem Filtrate konnten nur die typischen Krystalle des Kupferrhodanidammoniaks $Cu(NH^3 \cdot CNS)^2$ gewonnen werden.

Beobachtungsreihen über Veränderung physikal.-chem. Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chem. Reagentien und bei Gegenwart von Haloidsalzen.

Von **Ed. Schaer**.

(Fortsetzung.)

Erläuternde allgemeine Bemerkungen.

I. Stärke der Lösungen (wässerige Lösungen auch als „aq.“, alkoholische als „spir.“ bezeichnet.)

No. 1 = Ferrisalzlösung mit 10 % Fe
„ 2 = „ „ 5 „ „
„ 3 = „ „ 1 „ „
„ 4 = „ „ 0,5 „ „

No. 5 = Ferrisalzlösung mit 0,1 % Fe
„ 6 = „ „ 0,05 „ „
„ 7 = „ „ 0,01 „ „
„ 8 = „ „ 0,005 „ „

II. „Erwärmung“ bedeutet Erhöhung der mittleren Temperatur (12—15°) auf 90—95° durch mehrere Minuten langes Verweilen im Wasserbade.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 76, S. 95.

III. Beobachtung der Farbe einer 1 cm dicker Schicht der betr. Lösungen (in ca. 2 cm weiten Glaszylinderchen mit flachem dünnen Boden) über weisser Fläche und Vergleichung mit den Abstufungen der Radde'schen internationalen Farbenskala.

In Frage kommende Farbentafeln.

(Für die Färbungen der kalten und erwärmten, wässerigen und alkoholischen Ferrisalzlösungen etc.)

No. 1. Zinnober (Kardinalton)
„ 2. Zinnober (1. Uebergang nach Orange)
„ 3. Zinnober (2. Uebergang nach Orange)
„ 4. Orange (Kardinalton)
„ 5. Orange (1. Uebergang nach Gelb)
„ 6. Orange (2. Uebergang nach Gelb)
„ 7. Gelb (Kardinalton)
„ 16. Blaugrün (Kardinalton)
„ 17. Blaugrün (1. Uebergang nach Blau)
„ 18. Blaugrün (2. Uebergang nach Blau)
„ 19. Blau (Kardinalton)
„ 20. Blau (1. Uebergang nach Violett)
„ 21. Blau (2. Uebergang nach Violett)
„ 22. Violett (Kardinalton)
„ 23. Violett (1. Uebergang nach Purpur)
„ 24. Violett (2. Uebergang nach Purpur)
„ 25. Purpur (Kardinalton)
„ 27. Purpur (2. Uebergang nach Karmin)
„ 29. Karmin (1. Uebergang nach Zinnober)
„ 30. Karmin (2. Uebergang nach Zinnober)
„ 32. Zinnobergrau (Kardinalton)
„ 33. Braun (Kardinalton)

I. Einfluss der Verdünnung und Erwärmung auf Färbung und Dissociation.

1. bei Ferrichlorid.

a) Lösungen in Wasser.

α) bei gewöhnl. Temperatur.

No. 1	(Fe-Gehalt	10%)	R. F. T.	4 Orange i
„ 2	(„	5 „)	„	4 Orange n
„ 3	(„	1 „)	„	6 Orange p
„ 4	(„	0,5 „)	„	6 Orange r

No. 5	(Fe-Gehalt	0,1 „)	R. F. T.	6 Orange u
„ 6	(„	0,05 „)	„	6 Orange u/v
„ 7	(„	0,01 „)	„	6 Orange v/x
„ 8	(„	0,005 „)	„	6 Orange x.

β) bei Erwärmung.

No. 2	(Fe-Gehalt	5 %)	R. F. T.	3 Zinnober l/m,	nach Erkalten normal
„ 3	(„	1 „)	„	3 Zinnober n,	„ „ „ „ 5—10 Min. Trübung
„ 4	(„	0,5 „)	„	3 Zinnober n/o,	„ Erkalten normal, „ 5 Min. Trübung
„ 5	(„	0,1 „)	„	3 Zinnober p,	„ Erkalten dunkel bleibend
„ 6	(„	0,05 „)	„	3 Zinnober q,	„ „ „ „
„ 7	(„	0,01 „)	„	4 Orange r	
„ 8	(„	0,005 „)	„	4 Orange s.	

b) Lösungen in konzentrierter wässeriger Chloralhydratlösung (65 %).

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

No. 3	(Fe-Gehalt	1 %)	R. F. T.	6 Orange p
„ 4	(„	0,5 „)	„	6 Orange r
„ 5	(„	0,1 „)	„	7 Gelb t
„ 6	(„	0,05 „)	„	7 Gelb u.

β) bei Erwärmung.

No. 3	(Fe-Gehalt	1 %)	R. F. T.	5 Orange n/o
„ 4	(„	0,5 „)	„	5 Orange q
„ 5	(„	0,1 „)	„	6 Orange s
„ 6	(„	0,05 „)	„	7 Gelb s.

c) Lösungen in Alkohol (97—98 Vol.-%).

α) bei gewöhnl. Temperatur.

No. 2	(Fe-Gehalt	5 %)	R. F. T.	4 Orange i
„ 3	(„	1 „)	„	6 Orange n/o
„ 4	(„	0,5 „)	„	6 Orange p
„ 5	(„	0,1 „)	„	7 Gelb q
„ 6	(„	0,05 „)	„	7 Gelb s

β) bei Erwärmung.

No. 2	(Fe-Gehalt)	5 %)	R. F. T.	3 Zinnober h/i	
„ 3	(„	1 „)	„	4 Orange m,	nach 5 Min. Trübung
„ 4	(„	0,5 „)	„	5 Orange o,	„ 5 „ leichte Trübung
„ 5	(„	0,1 „)	„	6 Orange p/q,	„ 5 „ ganz leichte Trübung
„ 6	(„	0,05 „)	„	6 Orange s.	

2. bei Ferrisulfat.

a) wässerige Lösungen.

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

No. 2 (Fe-Gehalt 5 %) R. F. T. 6 Orange s
„ 3 („ 1 „) „ 6 Orange u
„ 4 („ 0,5 „) „ 5 Orange u/v.

β) bei Erwärmung.

No. 2 (Fe-Gehalt) 5 %) R. F. T. 5 Orange n/o, nach d. Erkalten 5 Orange s
„ 3 („ 1 „) „ 5 Orange r, „ „ „ 5 Orange u
„ 4 („ 0,5 „) „ 5 Orange s/t, „ „ „ 5 Orange u/v.

b) Lösungen in Alkohol (s. o.).

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

No. 2 (Fe-Gehalt 5 %) R. F. T. 6 Orange n/o
„ 3 („ 1 „) „ 5 Orange q
„ 4 („ 0,5 „) „ 5 Orange r/s
„ 5 („ 0,1 „) „ 6 Orange u
„ 6 („ 0,05 „) „ 6 Orange u/v.

β) bei Erwärmung.

No. 2 (Fe-Gehalt 5 %) R. F. T. 4 Orange m, nach dem Erkalten 5 Orange n/o
„ 3 („ 1 „) „ 4 Orange o, „ „ „ 5 Orange o
„ 4 („ 0,5 „) „ 4 Orange p/q, „ „ „ 5 Orange p/q
„ 5 („ 0,1 „) „ 5 Orange t, „ „ „ 5 Orange t
„ 6 („ 0,05 „) „ 5 Orange u, „ „ „ 5 Orange u.

3. bei Ferrinitrat.

a) wässerige Lösungen.

α) bei gewöhnlicher Temperatur[1]).

No. 2 (Fe-Gehalt 5 %) R. F. T. 5 Orange s
„ 3 („ 1 „) „ 5 Orange t/u
„ 4 („ 0,5 „) „ 5 Orange u
„ 5 („ 0,1 „) „ 6 Orange v.

β) bei Erwärmung.

No. 2 (Fe-Gehalt 5 %) R. F. T. 3 Zinnober m/n
„ 3 („ 1 „) „ 4 Orange p/q
„ 4 („ 0,5 „) „ 3 Zinnober p/q, nach kurzer Zeit Trübung
„ 5 („ 0,1 „) „ 2 Zinnober m/n, n. d. Erkalten 2 Zinnober m/n.

---

[1]) Lösungen auch nach Wochen noch klar bleibend.

b) Lösungen in Alkohol (s. o.).

α) bei gewöhnlicher Temperatur[1])

No. 3	(Fe-Gehalt 1 %)	R. F. T.	3 Zinnober — 4 Orange o
„ 4	(„ 0,5 „)	„	3 Zinnober — 4 Orange p
„ 5	(„ 0,1 „)	„	5 Orange q/r
„ 6	(„ 0,05 „)	„	5 Orange r/s
„ 7	(„ 0,01 „)	„	5 Orange t/u.

β) bei Erwärmung.

Nach wenigen Minuten tritt bei allen Proben (No. 3—7) nahezu vollständige Dissociation ein unter Abscheidung von Ferrihydrat aus einer farblosen oder fast farblosen, salpetersäurehaltigen Flüssigkeit.

4. bei Ferriacetat.

a) wässerige Lösungen[2])

α) bei gewöhnlicher Temperatur.

No. 3	(Fe-Gehalt 1 %)	R. F. T.	30 Carmin i
„ 4	(„ 0,5 „)	„	1 Zinnober k
„ 5	(„ 0,1 „)	„	3 Zinnober o/p
„ 6	(„ 0,05 „)	„	3 Zinnober r
„ 7	(„ 0,01 „)	„	3 Zinnober u.

β) bei Erwärmung.

No. 3	(Fe-Gehalt 1 %)			sofortige Trübung mit Sedimentierung
„ 4	(„ 0,5 „)			
„ 5	(„ 0,1 „)	R. F. T.	3 Zinnober o/p	nach einiger Zeit sedimentierend, Flüssigkeit klar.
„ 6	(„ 0,05 „)	„	3 Zinnober q/r	
„ 7	(„ 0,01 „)	„	3 Zinnober u	

b) Lösungen in Alkohol (s. o.).

α) bei gewöhnlicher Temperatur[3]).

No. 3	(Fe-Gehalt 1 %)	R. F. T.	30 Carmin i
„ 4	(„ 0,5 „)	„	1 Zinnober k
„ 5	(„ 0,1 „)	„	3 Zinnober o/p
„ 6	(„ 0,05 „)	„	3 Zinnober r
„ 7	(„ 0,01 „)	„	3 Zinnober u.

---

[1]) Lösungen nach einigen Wochen vollkommen zersetzt, unter Abscheidung von Ferrihydrat.

[2]) Die stark verdünnten Ferrichlorid-Lösungen (z. B. 0,1—0,5 % Fe-Gehalt) werden durch Zusatz von etwas Essigsäure für oberflächliche Beobachtung kaum verändert, erscheinen jedoch bei Betrachtung über weisser Fläche in 1—2 cm dicker Schicht deutlich verschieden und im Farbenton von 6 Orange ($FeCl_3$) nach 3 Zinnober abgeändert.

[3]) Sämtl. spir. F.-Acetat-Lösungen verdunkeln sich bei langem (mehrmonatlichem) Stehen auf eine Färbung, die zwischen dem Farbton der kalten frischen Lösung und demjenigen der erwärmten frischen Lösung liegt. Stärkere Lösungen (wie 0,5 % und 1 % Fe) zeigen hierbei leichte Sedimentierung.

β) bei Erwärmung.

No. 3 (Fe-Gehalt 1 %) sofortige Trübung mit Sedimentierung
„ 4 („ 0,5 „) R. F. T. 1 Zinnober f/g (bald leicht sedimentierend)
„ 5 („ 0,1 „) „ 2 Zinnober m
„ 6 („ 0,05 „) „ 3 Zinnober n/o
„ 7 („ 0,01 „) „ 7 Zinnober r.

II. Einfluss der Erwärmung (Dissociation) auf chemisches Verhalten der Ferrisalze und Vergleichung mit dem chemischen Verhalten von Ferr. oxydat. dialysat.

1. bei Ferrichlorid.

Wässerige Lösungen.

α) Ferrocyankalium-Reaktion.

No. 8 (Fe-Gehalt 0,005 %) R.F.T. kalt: 19 Blau g/h; warm: 18 Blau o.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. kalt: 30 Carmin k/l; warm: 3 Zinnober p/q
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 30 Carmin n; warm; 3 Zinnober t.

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 8 (Fe-Gehalt 0,005 %) R.F.T. kalt: 23 Violett f/g; warm: 30 Carmin t.

δ) Tannin-Reaktion.

No. 8 (Fe-Gehalt 0,005 %) R.F.T. kalt: 20 Blau g; warm: 21 Blau u/v.

ε) Jodkaliumstärke-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %) R.F.T. kalt: 18 Blau k
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 19 Blau o.

2. bei Ferrisulfat.

Wässerige Lösungen.

α) Ferrocyankalium-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. kalt: 18/19 Blau n/o; warm: 18 Blau s/t
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 18 Blau r; warm: 18 Blau t/u.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %) R.F.T. kalt: 29 Carmin h; warm: 2 Zinnober s/t (trübe)
„ 7 („ 0,01 „) „ kalt: 2 Zinnober o; warm: 3 Zinnober u
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 3 Zinnober s/t; warm: 3 Zinnober v.

γ-Salicylsäure-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. kalt: 22/23 Violett n; warm: 23 Violett r
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 23 Violett t/u; warm: 23 Violett v.

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. kalt: 20 Blau e/f; warm: 20 Blau t/u
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 20 Blau g; warm: 20 Blau u.

3. bei Ferrinitrat.

Wässerige Lösungen.

α) Ferrocyankalium-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. **kalt:** 18/19 Blau n/o; **warm:** 17 Blau r/s
„ 8 („ 0,005 „) „ **kalt:** 17 Blau r/s; **warm:** 17 Blau t.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %) R.F.T. **kalt:** 29 Carmin f; **warm:** 2 Zinnober o/p
„ 7 („ 0,01 „) „ **kalt:** 30 Carmin l/m; **warm:** 3 Zinnober q/r
„ 8 („ 0,005 „) „ **kalt:** 1 Zinnober q; **warm;** 3 Zinnober u.

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. **kalt:** 22/23 Violett f; **warm:** 32 Zinnobergrau q
„ 8 („ 0,005 „) R.F.K. **kalt:** 23 Violett k; **warm:** 32 Zinnobergrau s.

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01) R.T.F. **kalt:** 21 Blau f; **warm:** 33 Braun s.
„ 8 („ 0,005) „ **kalt:** 21 Blau k; **warm;** 33 Braun t.

4. bei Ferriacetat.

Wässerige Lösungen.

α) Ferrocyankalium-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %) R.F.T. kalt: 18/19 Blau f; warm: 16 Blaugrün n/o
„ 7 („ 0,01 „) „ kalt: 16 Blaugrün p; warm: 16 Blaugrün t.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %) R.F.T. **kalt:** 3 Zinnober r; **warm:** ebenso; ohne Reaktion
„ 7 („ 0,01 „) „ kalt: 3 Zinnober u; **warm:** ebenso; ohne Reaktion.

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %) R.F.T. kalt: 24 Violett h; **warm:** 24 Violett n
No. „ 0,01 „) „ kalt: 27 Purpur r; **warm:** 24 Violett v

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) R.F.T. kalt: 22 Violett o/p; **warm:** 23 Violett t
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 23 Violett t; **warm:** 23 Violett u/v.

5. Verhalten von Ferr. oxydat. dialysat.

Wässerige Lösungen.

No. 4 (Fe-Gehalt 0,5 %) R.F.T. kalt: 3 Zinnober k/l
„ 5 („ 0,1 „) „ kalt: 4 Orange p/q
„ 6 („ 0,05 „) „ kalt: 4 Orange t/u
„ 7 („ 0,01 „) „ kalt: 5 Orange t/u
„ 8 („ 0,005 „) „ kalt: 5 Orange u

} bei Erwärmung: gleiche Färbung.

Chemische Reaktionen.

No. 5	(Fe-Gehalt 0,1 %)	α) Ferrocyankalium-R.	grünliche Färbung
„ 5	(„ 0,1 „)	β) Rhodansalz-R.	schwache Rötung
„ 5	(„ 0,1 „)	γ) Salicylsäure-R.	ohne Reaktion
„ 5	(„ 0,1 „)	δ) Tannin-R.	grünlich-braune Verfärbung
„ 5	(„ 0,1 „)	ε) Guajak-R.	schwache Bläuung, viel schwächer als Ferrisalze gleicher Verdünnung
„ 5	(„ 0,1 „)	ζ) Jodkaliumstärke-R.	keine Reaktion.

No. 6	(Fe-Gehalt 0,05 %)	α) Ferrocyankalium-R.	olivengrüne Färbung
„ 6	(„ 0,05 „)	β) Rhodansalz-R.	schwache rötliche Nachdunkelung
„ 6	(„ 0,05 „)	γ) Salicylsäure-R.	ohne Reaktion
„ 6	(„ 0,05 „)	δ) Tannin-R.	bräunliche Verfärbung
„ 6	(„ 0,05 „)	ε) Guajak-R.	schwache Bläuung (s. o.)
„ 6	(„ 0,05 „)	ζ) Jodkaliumstärke-R.	ohne Reaktion.

No. 7	(Fe-Gehalt 0,01 %)	α) Ferrocyankalium-R.	schwach grünliche Färbung
„ 7	(„ 0,01 „)	β) Rhodansalz-R.	ohne Reaktion
„ 7	(„ 0,01 „)	γ) Salicylsäure-R.	ohne Reaktion
„ 7	(„ 0,01 „)	δ) Tannin-R.	ohne Reaktion (äusserst schwache Verfärbung)
„ 7	(„ 0,01 „)	ε) Guajak-R.	schwach grünliche Färbung
„ 7	(„ 0,01 „)	ζ) Jodkaliumstärke-R.	ohne Reaktion.

III. Einfluss des Alkohols auf das chemische Verhalten der Ferrisalze.

I. bei Ferrichlorid.

α) Ferrocyankalium-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %) wässerige Lösung R.T.F. 18 Blaugrün e/f
alkoholische „ Fixierung der Blaufärbung wegen Ausscheidung des Blutlaugensalzes unmöglich.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 7	(Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung R.F.T.	30 Carmin k/l
		alkoholische	„ „	30 Carmin c
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige	„ „	30 Carmin n
		alkoholische	„ „	30 Carmin f/g

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 7	(Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung R.F.T.	23 Violett c
		alkoholische	„ „	23 Violett a/b
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige	„ „	23 Violett f/g
		alkoholische	„ „	24 Violett f/g

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung	R.T.B.	20 Blau c[1]
	alkoholische	„	„	20 Blau a[1]
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	„	20 Blau g
	alkoholische	„	„	20 Blau c

ε) Guajak-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %)	wässerige	Lösung	undurchsichtig blau, bald verblassend.
	alkoholische	„	Ebenso.
„ 7 („ 0,01 „)	wässerige	„	Tiefblau, allmählich verblassend.
	alkoholische	„	Etwas heller blau, *rasch* verblassend.
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	R.F.T. 19 Blau k, bald verblassend.
	alkoholische	„	„ 19 Blau q, sehr bald verblassend.

ζ) Jodkaliumstärke-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung	ziemlich intensiv blau.
	alkoholische	„	Zonenreaktion *sehr schwach* eintretend.

2. bei Ferrisulfat.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung	R.F.T.	30 Carmin l/m
	alkoholische	„	„	30 Carmin g
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	„	30 Carmin o/p
	alkoholische	„	„	30 Carmin h/i

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung	R.F.T.	23 Violett i
	alkoholische	„	„	23 Violett e
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	„	23 Violett q
	alkoholische	„	„	24 Violett o

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung	R.F.T.	20 Blau b/c
	alkoholische	„	„	20 Blau a[2]
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	„	20 Blau g
	alkoholische	„	„	20 Blau c

---

[1] Werden die beiden Reaktionsgemische je mit dem 5fachen Wasser bezw. Alkohol verdünnt, so erscheint No. 7 (spir.) *erheblich* dunkler blau, als 7 aq. Beide Gemische führen einen fein suspendierten Niederschlag.

[2] Vergl. Anm. bei III, 1, δ dieser Seite.

ε) Guajak-Reaktion.

No. 6	(Fe-Gehalt 0,05 %)	wässerige Lösung	sehr tiefblau, bald verblassend.
		alkoholische „	Ohne Reaktion.
„ 7	(„ 0,01 „)	wässerige „	Tiefblau, allmählich verblassend.
		alkoholische „	Ohne Reaktion.
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige „	Deutlich blau, allmählich verblassend.
		alkoholische „	Ohne Reaktion.

3. bei Ferrinitrat.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 7	(Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige Lösung	R. F. T.	30 Carmin l/m
		alkoholische „	„	30 Carmin g
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige „	„	30 Carmin o/p
		alkoholische „	„	30 Carmin h/i

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 7	(Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige Lösung	R. F. T.	23 Violett e/f
		alkoholische „	„	24 Violett s
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige „	„	23 Violett n
		alkoholische „	„	24 Violett t/u

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7	(Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige Lösung	R. F. T.	20 Blau e
		alkoholische „	„	20 Blau l
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige „	„	21 Blau k
		alkoholische „	„	22 Violett p/q

ε) Guajak-Reaktion.

No. 6	(Fe-Gehalt 0,05 %)	wässerige Lösung	momentan tiefblau, bald verblassend.
		alkoholische „	Momentan tiefblau, sofort sich entfärbend.
„ 7	(„ 0,01 „)	wässerige „	Stark blau, allmählich verblassend.
		alkoholische „	Stark blau, sofort verblassend.
„ 8	(„ 0,005 „)	wässerige „	Deutlich blau, allmählich verblassend.
		alkoholische „	Kaum bemerkbare Bläuung.

4. bei Ferriacetat.

β) Rhodansalz-Reaktion.

No. 6	(Fe-Gehalt 0,05 %)	wässerige Lösung	R. F T.	3 Zinnober r =	ohne Reaktion
		alkoholische „	„	3 Zinnober r =	
„ 7	(„ 0,01 „)	wässerige „	„	3 Zinnober u =	
		alkoholische „	„	3 Zinnober u =	

γ) Salicylsäure-Reaktion.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05 %)	wässerige	Lösung	R.F.T.	24 Violett h
	alkoholische	„	„	24 Violett a
„ 7 („ 0,01 „)	wässerige	„	„	25 Purpur s
	alkoholische	„	„	24 Violett n
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	„	25 Purpur t
	alkoholische	„	„	24 Violett q/r

δ) Tannin-Reaktion.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01 %)	wässerige	Lösung	R.F.T.	23 Violett g
	alkoholische	„	„	22 Violett c
„ 8 („ 0,005 „)	wässerige	„	„	23 Violett l
	alkoholische	„	„	22 Violett g/h

ε) Guajak-Reaktion.

Die wässerigen Lösungen No. 6, 7 und 8 ergeben kleine Bläuung, nur schwache Verfärbung nach grün; dieselben alkoholischen Lösungen ergeben keine Bläuung und keinerlei Verfärbung.

IV. Einfluss von Haloidsalzen auf die Färbung der Ferrisalze in Lösung.

1a. bei Ferrichlorid (mit Chlorammonium).

No. 2 (Fe-Gehalt 5 %)	wässerige L.	mit 5 %	Chlorammonium	R. F. T.	5 Orange o/p
„ 3 („ 1 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange r
„ 4 („ 0,5 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange s/t
„ 5 („ 0,1 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange u/v
„ 6 („ 0,05 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange v

1b. bei Ferrichlorid (mit Bromkalium).

No. 3 (Fe-Gehalt 1 %)	wässerige L.	mit 1 %	Bromkalium	R. F. T.	6 Orange q/r
	alkohol. „	„ 1 „	„	„	3 Zinnober n/o
„ 4 („ 0,5 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange s/t
	alkohol. „	„ 1 „	„	„	3 Zinnober p/q
„ 5 („ 0,1 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange u
	alkohol. „	„ 1 „	„	„	3 Zinnober q/r
„ 6 („ 0,05 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange v
	alkohol. „	„ 1 „	„	„	3 Zinnober (4 Orange) s

2a. bei Ferrisulfat (mit Chlorammonium).

No. 3 (Fe-Gehalt 1 %)	wässerige L.	mit 1 %	Chlorammonium	R. F. T	6 Orange u
„ 4 („ 0,5 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange u/v

2b. bei Ferrisulfat (mit Bromkalium).

No. 3 (Fe-Gehalt 1 %)	wässerige L.	mit 1 %	Bromkalium	R. F. T.	6 Orange u
	alkohol. „	„ 1 „	„	„	5 Orange q
„ 4 („ 0,5 „)	wässerige „	„ 1 „	„	„	6 Orange u/v
	alkohol. „	„ 1 „	„	„	5 Orange r/s
„ 5 („ 0,1 „)	alkohol. „	„ 1 „	„	„	6 Orange u

3b. bei Ferrinitrat (mit Chlorammonium).

No. 2 (Fe-Gehalt 5%) wässerige L. mit 5% Chlorammonium R. F. T. 6 Orange r/s
„ 3 („ 1 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 6 Orange t/u
„ 4 („ 0,5 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 6 Orange u
„ 5 („ 0,1 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 6 Orange v

3b. bei Ferrinitrat (mit Bromkalium)[1].

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) alkohol. L. mit 1% Bromkalium R. F. T. 3 Zinnober o/p
„ 4 („ 0,5 „) alkohol. „ „ 1 „ „ „ 3 Zinnober p/q
„ 5 („ 0,1 „) alkohol. „ „ 1 „ „ „ 3 Zinnober q/r
„ 6 („ 0,05 „) alkohol. „ „ 1 „ „ „ 3 Zinnober r/s
„ 7 („ 0,01 „) alkohol. „ „ 1 „ „ „ 5 Orange t/u

4a. bei Ferriacetat (mit Chlorammonium).

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässerige L. mit 1% Chlorammonium R. F. T. 30 Karmin i
„ 4 („ 0,5 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 1 Zinnober k
„ 5 („ 0,1 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 3 Zinnober p
„ 6 („ 0,05 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 3 Zinnober r
„ 7 („ 0,01 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 4 Orange u

4b. bei Ferriacetat (mit Bromkalium).

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässerige L. mit 1% Bromkalium R. F. T. 30 Karmin i
alkohol. „ „ 1 „ „ „ 30 Karmin i
„ 4 („ 0,5 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 1 Zinnober k/l
alkohol. „ „ 1 „ „ „ 1 Zinnober l
„ 5 („ 0,1 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 3 Zinnober q/r
alkohol. „ „ 1 „ „ „ 4 Orange r/s
„ 6 („ 0,05 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 4 Orange s/t
alkohol. „ „ 1 „ „ „ 4 Orange t
„ 7 („ 0,01 „) wässerige „ „ 1 „ „ „ 5 Orange u
alkohol. „ „ 1 „ „ „ 5 Orange u/v

---

[1] Die Vorversuche zeigten, dass die zur Verfügung stehenden wässerigen Lösungen von reinem Ferrinitrat nach Zusatz von reinem Bromkalium eine viel dunklere Farbe annahmen, als die entsprechenden, mit Chlorammonium in gleichem Betrage versetzten Lösungen (so z. B. Lösung 2 (Fe 5%) mit 5% NH_4Cl = 6 Orange r/s (v. s.), dagegen Lösung 2 (Fe 5%) mit 5% KBr = 1 Zinnober m/n!). Die nähere Prüfung ergab, dass in wässeriger Lösung durch Ferrinitrat aus Bromkalium etwas Brom abgeschieden wird, welches durch Lösungsmittel ausgeschüttelt oder durch leichte Erwärmung verflüchtigt werden kann. Bei alkoholischen Lösungen ist eine solche, selbstverständlich auf die Färbung der Lösung einwirkende Bromausscheidung nicht zu beobachten.

V. Einfluss der schwefligen Säure auf die Färbung der Ferrisalzlösungen, sowie auf deren Bleichvermögen gegen Indigolösung[1]).

1. bei Ferrichlorid.

No. 2 (Fe-Gehalt 5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 4 Orange l/m entfärbt die 25 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 4 Orange n/o entfärbt die 10 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober p/q entfärbt die 10 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) wässerige L. mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange t entfärbt die 5 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05%) wässerige L. mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange u entfärbt die 5 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

2. bei Ferrisulfat.

No. 2 (Fe-Gehalt 5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober o/p entfärbt die 25 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 2 Zinnober q/r entfärbt die 10 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober r entfärbt die 10 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) wässerige L. mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange t/u entfärbt die 5 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

3. bei Ferrinitrat.

No. 2 (Fe-Gehalt 5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 2 Zinnober o/p entfärbt, abweichend von den entsprechenden SO_2-haltigen Lösungen des Chlorides und Sulfates die 25 fache Menge Indigolösung erst in 190 Minuten bezw. nicht rascher, als ohne SO_2-Zusatz!

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober q entfärbt die 4 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober r entfärbt die 2 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange r/s entfärbt die 1 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 6 (Fe-Gehalt 0,05%) mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange t/u entfärbt die 1 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

No. 7 (Fe-Gehalt 0,01% mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange v entfärbt die ½ fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

---

[1]) Die zu allen Versuchen verwendete Indigolösung war so hergestellt, dass eine mittelst reinem Indigokarmin bereitete konzentrierte Lösung (1 g Indigotin im Liter entsprechend) in einem Literkolben bis zu eben im Kolbenhalse wahrnehmbarer Durchsichtigkeit verdünnt wurde.

4. bei Ferriacetat.

No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober f/g entfärbt die 2fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) wässerige L. mit ½% SO_2 R. F. T. 1 Zinnober h entfärbt die 2fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) wässerige L. mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober o entfärbt die 1fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
No. 6 (Fe-Gehalt 0,05%) wässerige L. mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 3 Zinnober r entfärbt die 1fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
No. 7 (Fe-Gehalt 0,01%) wässerige L. mit $^1/_{10}$% SO_2 R. F. T. 4 Orange u/v entfärbt die 1fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

5. bei Ferr. dialisat. liquid.

No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) mit ½% SO_2 entfärbt die 5fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) mit $^1/_{10}$% SO_2 entfärbt die 2fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
No. 6 (Fe-Gehalt 0,05%) mit $^1/_{10}$% SO_2 entfärbt die 1fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

Eine eventuelle Farbenveränderung gegenüber den reinen Lösungen dialysierten Eisenoxydes kann wegen Trübung (Ferrihydrat-Ausscheidung) bei Zusatz der schwefligen Säure nicht beobachtet werden.

Die Erwärmung der dialysierten Eisenlösung wirkt nicht sichtlich beschleunigend auf Entfärbung der Indigolösung, während diese bei Erwärmung der Ferrisalzlösungen, bezw. des Ferrichlorids, Ferrisulfates und Ferrinitrates deutlich zu konstatieren ist.

Phenolphthalein als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV.

Von C. A. Jungclaussen.

(Eingegangen den 8. V. 1901.)

Die in der Acidi- und Alkalimetrie nach dem Deutschen Arzneibuch IV. Ausgabe zur Verwendung kommenden volumetrischen Lösungen sind: Normal-, $^1/_{10}$-Normal-, und $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, Normal-, $^1/_{10}$-Normal- und $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, ½-Normal-Weingeist-Kalilauge und ½-Normal-Salzsäure.

Als Indikatoren für den Eintritt der Neutralisation führt das Arzneibuch nur Phenolphthalein und Jodeosin auf, letzteres ausdrücklich für die Einstellung der $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normallösungen und die Prüfungen, bei denen diese Anwendung finden.

Das Arzneibuch giebt nun keine Vorschrift für die Darstellung der Normal-Kalilauge, sie verlangt nur, dass dieselbe 56,16 g KOH im Liter enthalte, also eine richtige Normallösung sei. Es fragt sich nun, ob wir im Arzneibuch einen Anhalt finden, wie wir uns eine derartige Normal-Kalilauge darstellen sollen. In der Vorrede zum Arzneibuch heisst es bezüglich der Reagentien (pag. XVIII):

„Sie (die Liste der Reagentien) enthält in ihrer neuen Gestalt besonders Flüssigkeiten und Lösungen, welche zur Feststellung und Prüfung der Arzneimittel Verwendung finden; feste, den gleichen Zwecken dienende Stoffe, sind nur in soweit aufgenommen, als sie sich im Arzneibuch selbst nicht bereits befinden."

„Von der Aufstellung eines besonderen Verzeichnisses der Lösungen zu volumetrischen Prüfungen ist Abstand genommen worden, da diese ebenfalls nur als Reagentien aufzufassen sind und infolge dessen auch mit zu den qualitativen Prüfungen Verwendung finden."

Ueber die Reagentien heisst es dann weiter (pag. XX):

„Andererseits sollen die Stoffe, welche zur Herstellung der in letzterem Verzeichnis genannten Lösungen verwendet werden, sowie die einfachen flüssigen oder trockenen Reagentien den im Arzneibuch enthaltenen Vorschriften entsprechen. Sind besondere Vorschriften nicht gegeben, so müssen die benutzten Stoffe rein sein."

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen wird man berechtigt sein, die Normal-Kalilauge durch Lösen von Kaliumhydroxyd, welches den Ansprüchen des Arzneibuchs entspricht, darzustellen, und glaube ich auch, dass dies Verfahren durchweg in den Deutschen Apotheken eingeschlagen wird, wie dies auch von den Kommentaren von Hager-Fischer, Jehn-Crato, der Anleitung von Biechele u. a. m. anempfohlen wird.

Ich selbst habe hierzu seit Jahren Kali causticum fusum, Alcohole depuratum von Merck, welches ich in Gläsern zu 100 g beziehe und deren Inhalt ich jedesmal ganz aufbrauche, verwandt. Dieses Merck'sche Kali caust. entspricht nicht nur vollauf den Anforderungen des Arzneibuchs, sondern enthält sogar weniger Karbonat als nach dem Arzneibuch noch zugelassen wird.

Eingestellt habe ich mir nun bislang die Normal-Kalilauge mit chemisch reiner Oxalsäure, die ich bei 100° entwässserte und über Schwefelsäure aufbewahrte. Als Indikator gebrauchte ich Phenolphthalein in kalten Lösungen. Nach der auf Oxalsäure eingestellten Kalilauge wurde dann in gleicher Weise die Normal-Salzsäure angefertigt.

Mit diesen Lösungen habe ich innerhalb des Rahmens der Prüfungen des D. A. III stets richtige Resultate erzielt, und wenn mir auch bekannt war, dass Phenolphthalein ein unsicherer Indikator ist, wenn kohlensäurereiche Kalilauge zur Verwendung gelangt (L. W. Jassoy, Archiv für Pharm. 1884, pag. 615), so war ich doch der Ansicht, dass bei einer frisch aus gutem Kaliumhydroxyd bereiteten und sorgfältig aufbewahrten Kalilauge die etwa auftretenden Fehler innerhalb der erlaubten Fehlergrenze lägen. Dass dies, soweit die Prüfungsmethoden des D. A. III in Betracht kommen, richtig ist, davon habe ich mich überzeugt, wobei allerdings die Voraussetzung zu machen ist, dass bei allen Prüfungen Phenolphthalein als Indikator zu benutzen ist.

Anders liegt die Sache aber, wenn man mit $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, die man sich aus der vorliegenden Normal-Kalilauge anfertigt, arbeiten soll und nun Jodeosin als Indikator benutzt. Als ich meine $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure gegenüber prüfte, stellte es sich heraus, obgleich die Normallösungen — Phenolphthalein als Indikator — einander völlig aequivalent waren, dass 40 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure nur 39,6 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur Rötung der wässerigen Schicht beanspruchten.

Ich will gleich hervorheben, dass Versuchsfehler nicht vorlagen. Das destill. Wasser war Jodeosin gegenüber neutral, die benutzten Glasgefässe und -Instrumente gaben kein Alkali an Wasser ab und auch das Phenolphthalein war reines Merck'sches Phenolphthalein pro analysi. Ferner waren alle zur Verwendung gelangenden Mess-Instrumente geeichte.

Dass der Fehler wo anders zu suchen war, ergab sich dann auch, als ich die ursprünglichen Normallösungen in gleicher Weise mit Hilfe von Jodeosin prüfte und dieselbe Differenz fand.

Es war somit die Normal-Kalilauge um 40 : 39,6 = 100 : 99 d. i: um 1 % an Kalium zu stark. Die Differenz konnte jedoch nicht auf einen Mehrgehalt der Kalilauge an KOH beruhen, sondern war auf Rechnung des in derselben enthaltenen Kaliumkarbonats zu setzen. Dieser Gehalt an Kaliumkarbonat lässt sich wie folgt berechnen:

$$K_2CO_3 + HCl = KHCO_3 + KCl.$$

Das gebildete $KHCO_3$ ist Phenolphthalein gegenüber indifferent, es zeigt somit ein Molekül HCl ein Molekül K_2CO_3 an und somit in diesem Falle nicht ein sondern zwei Atome Kalium.

Die 0,4 ccm Kalilauge, die also beim Titrieren bei Gegenwart von Jodeosin weniger gebraucht wurden, als beim Titrieren in Gegenwart von Phenolphthalein, geben also zu erkennen, dass in der Kalilauge 1 % Kalium zuviel enthalten, das macht auf den Liter $^1/_{100}$ Atom Kalium in Grammen und demnach auch $^1/_{100}$ Molekül Kaliumkarbonat in Grammen, mithin 1,383 g K_2CO_3.

Der Gehalt des Kaliumhydroxyds an Karbonat berechnet sich dann wie folgt:

$$\begin{array}{rr} \text{KOH} = & 56,16 \\ -\,{}^{1}/_{100}\ \text{Molekül} & \underline{0,5616} \\ & 55,5984 \\ +\,{}^{1}/_{100}\ \text{Molekül}\ K_2CO_3 & \underline{1,383} \\ & 56,9814 \end{array}$$

$$56,9814 : 1,383 = 100 : x \qquad x = 2,4.$$

Mithin enthielt das KOH 2,4 % K_2CO_3. Das Kaliumhydroxyd darf nach dem Arzneibuch in 1 g nicht mehr CO_2 enthalten, als 15 ccm Kalkwasser zu binden vermögen. Nimmt man den Gehalt des Kalkwassers an $Ca(OH)_2$ zu 0,15 % an, dann sind in 15 ccm desselben 0,0225 $Ca(OH)_2$ die 0,01337 CO_2 entsprechen = 0,042 K_2CO_3, das macht in Prozenten 4,2 % K_2CO_3 im KOH. Fertigt man sich mit einem solchen KOH Normal-Kalilauge — Phenolphthalein als Indikator — an, so wird die Differenz:

$$2,40 : 4,2 = 0,4 : x \quad x = 0,7$$

d. h. 40 ccm Normal-Salzsäure beanspruchen bei der Titration in Gegenwart von Jodeosin nur 39,3 ccm der Normal-Kalilauge.

Wie vorhin schon erwähnt, treten diese Differenzen, soweit man nur in dem Rahmen der Prüfungsmethoden des D. A. III bleibt und stets Phenolphthalein als Indikator benutzt, nicht in die Erscheinung, denn ebenso wie mit einer richtigen Normal-Oxalsäure eine Normal-Kalilauge, welche von der absoluten Richtigkeit mehr oder minder abweicht, erhalten wird; ebenso wird mit dieser fehlerhaften Kalilauge eine richtige Normal-Salzsäure erhalten, und in wiederum gleicher Weise lässt sich mit dieser Kalilauge, solange man Phenolphthalein als Indikator benutzt, der Gehalt der gewöhnlichen Säuren ohne weiteres richtig bestimmen.

Ganz anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn man sich die Normal-Kalilauge auf Normal-Salzsäure mit Cochenille- oder Lackmustinktur in der Wärme oder mit Jodeosin einstellt und dann die acidimetrischen Bestimmungen des Arzneibuchs mit der auf diese Weise eingestellten Kalilauge, bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator ausführt. In diesem Fall wird man den Gehalt der Säuren stets zu hoch finden. Nehmen wir wieder an, die Normal-Kalilauge sei aus einem Kaliumhydroxyd dargestellt, das 2,4 % Kaliumkarbonat enthält, so verbrauchen:

10	ccm	Acetum	statt 10	ccm	10,1	ccm	Normal-KOH
10	„	Acet. Scillae	„ 8,5	„	8,58	„	„
5	„	Acid. hydrobrom.	„ 18,7	„	18,88	„	„
5	„	Acid. hydrochl.	„ 38,5	„	38,88	„	„
5	„	Acid. nitr.	„ 22,9	„	23,12	„	„

Das sind allerdings zum Teil keine grossen Differenzen, doch sind sie immerhin noch derartige, dass sie zu unliebsamen Irrtümern Anlass geben können. Ich muss demnach das Resultat meiner Untersuchungen dahin zusammenfassen, dass Phenolphthalein als Indikator für die acidimetrischen Bestimmungen des D. A. III genügte, nicht aber für alle Bestimmungen des D. A. IV, zu denen Normal-Kalilauge oder deren Verdünnungen gebraucht werden, da einerseits eine mit Phenolphthalein eingestellte Normal-Kalilauge keine brauchbare $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge giebt, andererseits aber eine Jodeosin gegenüber richtige Normal-Kalilauge in der gewöhnlichen Acidimetrie bei Gegenwart von Phenolphthalein keine richtigen Resultate liefert.

Man wird sich also darüber zu entscheiden haben, ob man sich zwei verschiedene Normal-Kalilaugen vorrätig halten will, oder ob man nicht gut thut, das Phenolphthalein als Indikator, sofern man mit wässeriger Kalilauge arbeitet, ganz aufzugeben. Ich möchte mich für letzteres entscheiden, und statt dessen Cochenille- und Lackmustinktur empfehlen. Die Bestimmung der Karbonate mittels eines Resttiters, wo man also die kohlensäurehaltige Flüssigkeit, die doch auch die leicht flüchtige Chlorwasserstoffsäure enthält, längere Zeit kochen muss, und dann die überschüssige HCl nach Verjagen der CO_2 mit KOH zurücktitriert, hat mir nie gefallen. Nähme man statt Normal-Salzsäure Normal-Schwefelsäure, so wäre die Methode einwandsfrei. Mich hat bei der Bestimmung der Karbonate des Arzneibuchs Tinct. Coccionellae nie im Stich gelassen, zumal nicht, wenn ich die Lösung erhitzte, denn die Gefahr, dass HCl sich verflüchtigt, wenn man sie zu einer heissen Karbonatlösung setzt, liegt nur dann vor, wenn sie im Ueberschuss zur Verwendung gelangt. Dies ist aber hier nicht der Fall.

Da wo Tinct. Coccionel. im Stich lässt, also bei Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. erfüllt eine Lackmustinktur, die man sich nach dem D. A. IV bereitet, nachdem man zuvor dem Lackmus den grünfluorescierenden Farbstoff mit siedendem Alkohol entzogen hat, vollständig den Zweck. Eine derartige Lackmustinktur wird in entsprechender Verdünnung durch einen Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure deutlich rot und durch einen Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge deutlich blau. Da wo spirituöse Kalilauge Verwendung findet, also bei der Bestimmung der Fettsäuren u. s. w., ist natürlich Phenolphthalein unentbehrlich. Die Resultate sind auch einwandsfrei, da eine weingeistige Kalilauge kein Karbonat gelöst enthält. Den Einwand aber, man müsse auch bei der gewöhnlichsten Acidimetrie mit karbonatfreier Kalilauge arbeiten, kann ich nicht als einen berechtigten anerkennen, denn das wäre eine Anforderung, die auf Grund der in der Vorrede zum

Arzneibuch gegebenen Bestimmungen nicht verlangt werden könnte. Wäre dies die Meinung des Arzneibuchs gewesen, dann hätte es auch die Anfertigung der Normal-Kalilauge, wie dies die Pharm. Helvetica thut, durch Kochen von Karbonat mit Kalkbrei, bis zur völligen Entfernung der Kohlensäure aus der Lösung vorschreiben müssen. Ob eine auf diese Weise dargestellte Kalilauge beim Absetzen und Dekantieren nicht doch wieder Kohlensäure anzieht, will ich unerörtert lassen. Die Anforderung, dass die Normal-Kalilauge absolut frei von Kohlensäure sein soll, ist, abgesehen von allem anderen, eine so hohe, dass sie sich bei den thatsächlichen Verhältnissen, wie sie bei der Untersuchungsthätigkeit des Apothekers obwalten, nicht erfüllen lässt. Und da man thatsächlich mit einer karbonathaltigen Kalilauge auskommt, so sollte man die Untersuchungsmethoden derartig modifizieren, dass Trugschlüsse, zu denen man bei Verwendung durch Spuren Kohlensäure alterierter Indikatoren gelangt, ausgeschlossen sind.

Hamburg, den 6. Mai 1901.

Zur Kenntnis des Butterfettes.

Von A. Partheil.

I. Die kryoskopische Unterscheidung von Butter und Margarine.

Von W. Peschges.

(Eingegangen den 15. V. 1901.)

Vorliegende Untersuchungen wurden aus Anlass einer Arbeit ausgeführt, welche Pouret[1]) vor etwa Jahresfrist veröffentlichte und die auch in die deutsche nahrungsmittelchemische Litteratur übergegangen ist. Derselbe fand bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung im Raoult'schen Apparate für *Butterfett* ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für *Margarinefett* ein solches von 840. Die aus dem Kokosöl hergestellte sogenannte „Vegetaline“ gab der Butter nahestehende Zahlen. Da hiernach der Unterschied im Molekulargewicht von Butter und Margarine 200 betragen würde; ein Gehalt von 15% Margarine in einer Butter die Molekulargewichtszahl um 30 bis 35 über die bei der Butter beobachteten Maximalzahlen erhöht, meint Pouret, dass die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefriermethode in zweifelhaften Fällen für die Feststellung einer Fälschung entscheidend sein könne.

---

[1]) Bull. Soc. chim. 1899, I., S. 738.

Die Nachprüfung der Angaben von Pouret erschien uns gemäss folgender Ueberlegung wünschenswert. Bisher nahm man an, dass beide Fette, das Butterfett und das Margarinefett, Gemische von Triglyceriden seien.

Für eine Butter mit der Hehner'schen Zahl 87,5, dem mittleren Molekulargewicht 270 der unlöslichen Fettsäuren und der Jodzahl 31 berechnen Benedikt und Ulzer [1]), dass dieselbe aus

Margarin . . . . . = 55,69 %
Olein . . . . . . = 35,96 „
Butyrin, Caproin etc. = 8,35 „

bestehen und sagen [2]) dementsprechend: „Besonders charakteristisch für die Butter ist ihr aussergewöhnlich hoher Gehalt an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, ihrer Hauptmasse nach besteht sie aber aus *Stearin*, *Palmitin* (beide zusammen werden auch als *Margarin* bezeichnet) und *Olein*." Wenige Zeilen weiter heisst es: „Reines Butterfett enthält ausser geringen Mengen von *Farbstoff*, *Lecithin*, *Cholesterin*, *Phytosterin*, einem *Lipochrom* etc. nur *Triglyceride* der Fettsäuren." Nimmt man mit Benedikt und Ulzer an, dass obige 55,69 % Margarin thatsächlich nur aus Palmitin und Stearin bestehen, so könnten wir dafür — das lässt sich aus der Hehner'schen Zahl und obigen beiden weiteren Analysenwerten leicht berechnen — setzen:

Palmitin = 43,4 %
Stearin = 12,3 „

Die Voraussetzung von Benedikt und Ulzer, dass die unlöslichen Fettsäuren des Butterfettes wesentlich aus Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure bestehen, dürfte kaum noch aufrecht erhalten werden können. Bereits vor zehn Jahren fand E. Koefoed [3]), dass Butterfett etwa:

2	%	Stearinsäure,
28	„	Palmitinsäure,
22	„	Myristinsäure,
8	„	Laurinsäure,
2	„	Caprinsäure,
0,5	„	Caprylsäure,
2	„	Capronsäure,
1,5	„	Buttersäure

an der Essigsäurereihe zugehörenden Säuren enthält, und vor etwa

---

[1]) Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., 1897, S. 546.

[2]) Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., 1897, S. 544.

[3]) Bull. de l'Acad. Royale Danoise 1891, nach Chem. Centr. 1891, 2, Seite 918.

1½ Jahren berechnete C. A. Browne jun. [1]) für eine zweifellos reine Butter, welche die Verseifungszahl 232,7, Aetherzahl 232,5, Jodzahl 29,28, Hehner'sche Zahl 86,4 besass, die folgende Zusammensetzung:

Dioxystearin . .	1,04 %
Olein	33,95 „
Stearin	1,91 „
Palmitin	40,51 „
Myristin	10,44 „
Laurin	2,73 „
Caprinin	0,34 „
Caprylin	0,53 „
Caproin	2,23 „
Butyrin	6,23 „
	100,00 %

Entsprechende Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fettes von Handelsmargarine scheinen noch nicht ausgeführt zu sein. König [2]) giebt für Margarinefett an, dass die Köttstorfer'sche Zahl 192—200, die Jodzahl 48—64, die Reichert-Meissl'sche Zahl 0,1—0,9, und die Hehner'sche Zahl 94—95,5 betrage. Berechnet man aus diesen Zahlen die einzelnen Triglyceride, in der Weise, wie es Benedikt und Ulzer [3]) für das Butterfett ausgeführt haben, so würde sich für ein Margarinefett mit den bez. Konstanten 196, 50, 0,5 und 95 ergeben:

Olein . . . . = 58 %
Palmitin . . . . = 41,6 „
Glyceride niederer Fettsäuren = 0,4 „

So kann natürlich ein Margarinefett nicht zusammengesetzt sein, da die zu seiner Herstellung benutzten Pflanzenöle Jodzahlen besitzen, die etwa zwischen 100 und 120 liegen, während die Jodzahl des reinen Oleins nur 86,2 beträgt.

Jedenfalls aber ist bisher keine Thatsache bekannt, welche dafür spräche, dass wir es im Margarinefett nicht mit einem Gemische von Triglyceriden zu thun hätten.

Besteht aber das Butterfett sowohl wie das Margarinefett aus Triglyceriden, so muss man aus der Köttstorfer'schen Verseifungszahl (Milligramm Aetzkali für 1 g Fett) das mittlere Molekulargewicht dieser Triglyceride berechnen können. Hierbei erhält man aber für die Butter ganz andere Werte, als sie Pouret mittels der Gefriermethode erzielte. Bei der Margarine hingegen stimmt der aus der Verseifungszahl berechnete mit dem von Pouret aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelten Werte annähernd überein. Die **Köttstorfer**'sche Zahl schwankt bei Butterfett zwischen 220 und 240. Hieraus ergiebt sich ein Molekulargewicht zwischen 716 und 763. Bei Margarine beträgt die Verseifungszahl zwischen 192 und 200, woraus sich ein Molekulargewicht zwischen 840 und 875 berechnet. **Pouret** findet nun für Butter ein Molekulargewicht zwischen 631 und 660; für Margarine ein solches zwischen 792 und 865.

---

[1]) Journ. of the Am. Chem. Soc. 1899, S. 807.

[2]) Unters. landwirtsch. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 2. Aufl., S. 405.

[3]) a. a. O.

Wenn die von **Pouret** für Butterfett gefundenen Werte thatsächlich das mittlere Molekulargewicht des Butterfettes repräsentierten, so hätte man in der That an eine Verwertung dieser Beobachtung für die Unterscheidung der beiden Handelswaren denken können, dann müsste aber das Butterfett chemisch wesentlich anders konstituiert sein und könnte unmöglich aus Triglyceriden bestehen. In dieser Erwägung unternahm ich eine Nachprüfung der Angaben **Pouret**'s.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich zunächst, ebenso wie **Pouret**, des Benzols als Lösungsmittel und bestimmte die Gefrierpunktserniedrigung mit Hülfe des **Beckmann**'schen Apparates, den ja bereits **Garelli** und **Carcano**[1]) unter Benutzung von Benzol als Lösungsmittel mit dem Erfolge für den gleichen Zweck benutzten, dass sie als mittleres Molekulargewicht für Butter 696—716, für Margarine 780—883 bestimmten. Die Ergebnisse meiner Versuche zeigt die folgende Zusammenstellung:

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode.

1. Butterfett.

Substanz	Benzol	Temp.-Erniedr.	Gef. Molek.-Gew.	Ber. Molek.-Gew.
0,4720 g	15 g	0,245	642	a. d. Köttstorfer-
0,8515 „	15 „	0,448	633	schen Zahl 744

2. Butterfett.

Substanz	Benzol	Temp.-Erniedr.	Gef. Molek.-Gew.
0,776 g	15 g	0,428	605
1,300 „	15 „	0,735	588

3. Butterfett.

Substanz	Benzol	Temp.-Erniedr.	Gef. Molek.-Gew.
0,5300 g	15 g	0,276	639
1,0105 „	15 „	0,535	629

4. Margarine.

Substanz	Benzol	Temp.-Erniedr.	Gef. Molek.-Gew.	Ber. Molek.-Gew.
0,3045 g	15 g	0,128	792	a. d. Köttstorfer-
0,6580 „	15 „	0,277	790	schen Zahl 879

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 1893, 25, 27; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894, 6.

5. Margarine.

Substanz	Benzol	Temp.-Erniedr.	Gef. Molek.-Gew.
0,434 g	15 g	0,205	705
0,963 „	15 „	0,453	708

Das hierbei gefundene Molekulargewicht ergab somit, verglichen mit dem aus der Köttstorfer'schen Zahl berechneten einen Unterschied von ungefähr 100 bei dem Butterfett und einem solchen von 100 bis 150 bei der Margarine, während Pouret nur bei der Butter die gleiche Beobachtung machte. Die Thatsache, dass ich bei beiden Fetten erheblich niedrigere Werte fand als nach der Köttstorfer'schen Zahl zu erwarten war, lässt den Schluss nicht zu, dass das Butterfett chemisch anders konstituiert sei als das Margarinefett. Vielmehr erscheint es mir nicht unberechtigt, anzunehmen, dass in beiden Fällen vor dem Erstarren des Benzols bereits ein Teil des gelösten Fettes auskrystallisiert und die beobachteten Abweichungen durch diesen Umstand bedingt worden. Weshalb Pouret bei der Margarine normale Werte für das Molekulargewicht erhielt, bleibt freilich bei dieser Annahme noch aufzuklären.

Um die erwähnte Fehlerquelle auszuschalten, versuchte ich das mittlere Molekulargewicht der beiden Fette mit Hilfe der Siedemethode nach E. Beckmann zu bestimmen, und zwar nahm ich als Lösungsmittel auch in diesem Falle wieder Benzol.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Siedemethode.

Butterfett.

Substanz	Benzol	Temp.-Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
0,3035 g	20 g	0,098	413
0,5815 „	20 „	0,200	387

Diese gefundenen Molekulargewichte waren noch niedriger als diejenigen, die durch die Gefriermethode bestimmt waren. Benzol als Lösungsmittel der Fette versagt also sowohl, wenn man nach der Gefrier-Methode, als auch wenn man nach der Siedepunkt-Methode arbeitet.

Dagegen wurden bei beiden Fetten normale Werte erhalten, als zu den nächsten Versuchen nach der Siedemethode *Aether* als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die damit erhaltenen Ergebnisse zeigt die folgende Zusammenstellung:

Molekulargewichtsbestimmung. Siedemethode.

1. Butterfett.

Substanz	Aether	Temp.-Erhöhung	Gef. Molek.-Gew.
0,515 g	15 g	0,102	709
0,895 „	15 „	0,178	706

2. Butterfett.

Substanz	Aether	Temp.-Erhöhung	Gef. Molek.-Gew.	Ber. Molek.-Gew.
0,4100 g	15 g	0,076	756	a. d. Köttstorferschen Zahl 743
0,6675 „	15 „	0,122	769	

3. Margarine.

Substanz	Aether	Temp.-Erhöhung	Gef. Molek.-Gew.
0,562 g	15 g	0,090	876
1,079 „	15 „	0,173	883

4. Margarine.

Substanz	Aether	Temp.-Erhöhung	Gef. Molek.-Gew.	Ber. Molek.-Gew.
0,5095 g	15 g	0,087	822	a. d. Köttstorferschen Zahl 845
0,8560 „	15 „	0,145	829	

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass

1. Benzol sich weder bei Verwendung der Gefriermethode, noch der Siedepunktmethode zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der Triglyceride des Butterfettes und des Margarinefettes eignet,

2. bei der Verwendung von Aether nach der Siedemethode bei beiden Fetten Werte erhalten werden, welche mit den aus der Verseifungszahl berechneten leidlich übereinstimmen, ein Unterschied zwischen beiden Fetten, wie ihn Pouret gefunden haben will, aber nicht in die Erscheinung tritt,

3. dass die erheblich bequemer bestimmbare Köttstorfer'sche Zahl für die Differenzierung von Butter und Margarine sehr viel mehr leistet, als die von Pouret empfohlene Molekulargewichtsbestimmung, weil sie wenigstens scharfe Analysenzahlen liefert.

Bonn, den 14. Mai 1901.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung.

Von Ludwig Weil.

(Kurzer Auszug aus einer Inaug.-Dissertation, Strassburg 1901.)

(Eingegangen den 6. VI. 1901.)

Unter den zahlreichen, schon in frühesten Zeiten bei vielen Völkerschaften im Gebrauche stehenden fischbetäubenden Pflanzen haben sich im Laufe der Zeit auch eine ganze Reihe als saponinhaltig erwiesen[1]). Von saponinführenden Pflanzen stammt ausserdem die grösste Anzahl jener Wurzeln. Früchte und Rinden, die auch heutigen Tages noch zu vielfachen Reinigungszwecken mit Vorliebe verwendet werden, weil sie in manchen Fällen die Seife mit Vorteil zu ersetzen vermögen.

Die ersten Angaben über Gewinnung von Saponin finden sich in der Litteratur im Jahre 1811, als Buchholz zuerst den seifenähnlich sich verhaltenden Stoff aus Saponaria rubra zu isolieren versuchte[2]). Seitdem dann 1854 Rochleder und Schwarz das Saponin durch Zerlegen seiner Baryumverbindung[3]) und in den letzten Dezennien Kobert und seine Schüler die Glykoside durch Wiedergewinnen aus den Bleiverbindungen isoliert haben[4]), ist kein Glykosid in so vielen Pflanzenfamilien aufgefunden worden wie die Saponinstoffe, von denen Kobert und seine Schüler eine grössere Anzahl in eine homologe Reihe von „Saponinsubstanzen" $C^n H^{2n-8} O^{10}$ einreihen konnten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Schaer unternahm ich es nun, über die Verwendung von Saponinpflanzen als Fischgifte und als Waschmittel weiteres Material zu sammeln und zu diesem Zwecke nicht nur weniger bekannte Fischgift- und Waschpflanzen auf einem etwaigen Saponingehalt zu untersuchen, sondern auch die Gegenwart des Glykosids da, wo sie lediglich auf Grund einer Verwandtschaft der Pflanzenindividuen nahe gelegt ist, zu bestätigen. Im weiteren Verlaufe ergab sich sodann die Aufgabe, die gewonnenen Saponinsubstanzen unter einander und mit schon bekannten zu vergleichen, sie chemisch zu charakterisieren und speziell diejenigen physikalisch-chemischen Eigenschaften näher zu untersuchen, die diese Glykoside in eine so unerwartet nahe Beziehung zu den Seifen zu stellen scheinen.

Im folgenden ist nur von denjenigen Pflanzen die Rede, aus denen grössere Quantitäten Saponin gewonnen werden konnten; bezüglich der übrigen untersuchten Pflanzen muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

---

[1]) Vergl. darüber R. Walpole, Travels in the East, 2 Bände, (London 1818—1820); Radlkofer, „Ueber fischvergiftende Pflanzen" in den Sitzungsberichten der bayr. Akad. d. Wiss. Bd. XVI. 1886; Greshoff, Mededeelingen uit's Lands plantentuin, Buitenzorg, 1893 u. ff.; Ed. Schaer, „Arzneipflanzen als Fischgifte" in d. Festschr. d. D. A.-V., Strassb. 1897.

[2]) Buchholz, Taschenbuch für Scheidekünstler, 1811, pag. 33.

[3]) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. zu Wien 1854, Bd. XI, pag. 334.

[4]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 1887, p. 232 u. „Arb. d. pharmakologischen Instituts zu Dorpat" 1890—96. Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung befindet sich auch in Kobert's Lehrbuch der Intoxikationen.

Camellia theïfera Griff (Camelliaceae).

In den ölreichen Samen von Camellia-Arten ist bereits mehrfach Saponin nachgewiesen und teilweise auch daraus isoliert und studiert worden[1]). Das mir vorliegende Theematerial ist aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg (Java) Herrn Prof. Dr. Schaer zugeschickt worden, der es mir gütigst zur Verfügung stellte; es sind reife und unreife Theefrüchte, Aeste, Wurzeln, alte Blätter und junge Blätter.

Die reifen und unreifen Früchte sind äusserlich kaum von einander zu unterscheiden, nur dass die ersteren oft aufgesprungen oder doch wenigstens bedeutend leichter zu öffnen sind. Die runde loculicide Kapsel ist von dunkelbrauner Farbe und gewöhnlich dreifächerig, jedes Fach einen Samen enthaltend; manchmal ist sie nur ein- oder zwei-, seltener vierfächerig. Die harte Fruchtschale birgt haselnussgrosse, runde Samen, die oft mehr oder weniger abgeplattet sind, je nach der Anzahl der Fächer in der Kapsel. Der von der kaffeebraunen, dicken, sklerenchymatischen äusseren und einer dünnen, inneren Samenschale noch umgebene Samen besitzt einen Durchmesser von etwa 7—8 mm und wiegt ca. 1 g. Der nackte, aus Kotyledonen und Embryo bestehende Samen ist kirschkerngross, hat einen gelben Nabel und schmeckt ölig bitter.

Die sorgfältig geschälten Kotyledonen wurden fein gepulvert und getrocknet, das gelbe Pulver im Extraktionsapparat durch Petroläther entfettet und wieder getrocknet, das so vorbereitete Pulver dann in Portionen à 200 g auf dreierlei Weise ausgezogen: 1. durch Auskochen, 2. durch Maceration, 3. durch Verdrängung.

Das Auskochen geschah 3 mal mit je 2 *l* destillierten Wassers, jedesmal 3 Stunden lang, so dass das letzte Dekokt nur wenig mehr schäumte. Die Maceration erfolgte 2 mal mit je 3 *l* einer Mischung aus 1 Teil Alkohol und 9 Teilen Wasser zehn Tage lang. Das Verdrängungsverfahren fand in einem weiten, mit Wasser angefüllten Kesselchen statt, über das ein engmaschiges Musselinkolatorium gespannt war, mit Filtrierpapier gedichtet; darauf lag das Pulver 2 Tage lang, vom Wasser beständig umspült und durchdrungen; während die schwerere Lösung zu Boden sinkt, steigt frische Extraktionsflüssigkeit kontinuierlich in die Höhe. Auf diese Weise erhält man ziemlich reiche, sehr gut verarbeitbare Lösungen, wogegen das Auskochen des Pulvers die Stärke verkleistert und deshalb schlechte Auszüge liefert.

---

[1]) Siehe Boorsma, „Jets over de saponinartige Bestanddeelen van de Saaten der Assam-Thee“, Inaug.-Diss. Utrecht 1891 u. D. Hooper in „The pharmac. Journ. and Trans. 1894—95“, pag. 587 u. 605.

Die Lösungen wurden eingeengt, filtriert und jedes der drei Extrakte für sich nach der Bleimethode behandelt, zuletzt aus alkoholischer Lösung durch Aether das Saponin gefällt, wobei qualitativ die Resultate mit einander Uebereinstimmung zeigten. Ueber die Ausführung dieser Methode verweise ich wieder auf die Originalarbeit und die Arbeiten Koberts; das Prinzip derselben beruht darauf, dass Saponinglykosidsäuren (wie Quillajasäure) durch basisches und durch neutrales Bleiacetat fällbar sind, die neutralen Glykoside (wie Quillajasapotoxin) nur durch basisches Bleiacetat einer Lösung entzogen werden; die erhaltenen Niederschläge werden dann durch H^2S oder H^2SO^4 zerlegt. Die Methode ist immer da unerlässlich, wo es gilt zweierlei Saponinsubstanzen zu trennen und wird immer dann anzuwenden sein, wenn man, nach Feststellung der Gegenwart von Saponin, sich vergewissern will, ob man es mit einem oder mit zwei Körpern dieser Gruppe zu thun hat. Selbstverständlich verursacht dabei die Rücksicht auf die übrigen bei den verschiedenen Pflanzen wechselnden Bestandteile oft ganz erhebliche Schwierigkeiten. Ich erhielt auf diese Weise aus den Kotyledonen der reifen Theefrüchte 2 Glykoside von hellbrauner, resp. graugelber Farbe, die sich nicht weiter reinigen liessen, im übrigen durch ihr physikalisches und chemisches Verhalten sich als Saponin dokumentierten: Theesaponinsäure und Theesaponin, analog den Quillaja-, Senega- und Assamtheeglykosiden.

Zur Gewinnung grösserer Mengen weniger gefärbter Substanzen versuchte ich die Anwendung von Blei zu vermeiden, die Thatsache benützend, dass nur die sauren Saponinsubstanzen in kaltem absolutem Alkohol löslich sind. 200 g entfetteten Theesamenpulvers wurden durch achttägige Maceration mit 1 *l* absoluten Alkohols ausgezogen. Diese Lösung lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels einen gelben, wachsartigen Rückstand, der von anhaftenden Spuren fetten Oels durch Petroläther befreit und nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Zuletzt blieb Theesaponinsäure in geringer Menge als weisser, zerreibbarer Rückstand. Das so behandelte Theesamenpulver kochte ich dreimal mit je 400 g Weingeist (vom spezifischen Gewicht 0,84), jedesmal eine Stunde lang. Die vereinigten, siedend heiss filtrierten Auszüge wurden auf die Hälfte eingeengt, die in der Kälte darin entstehenden rahmartigen Ausscheidungen gesammelt und durch mehrmaliges Auflösen in heissem Weingeist und Fällen mit Aether gereinigt. Es war ganz unerlässlich, um das vorhandene Wasser zu entfernen, so lange mit Aether zu fällen und auszuwaschen bis die Fällung dem Gefässboden nicht mehr anklebte. Nach demTrocknen und Zerreiben resultierte ein rein weisses, gleichmässiges Pulver, neutrales Theesaponin;

auch aus den Mutterlaugen konnten noch weitere Mengen desselben erhalten werden.

Die quantitativen Ermittelungen ergaben für die reifen Theesamen einen Gehalt von 0,05 % an Theesaponinsäure und ca. 10 % Theesaponin, neben 10 % Feuchtigkeit und 35 % fetten Oels; die unreifen Samen enthielten etwas weniger Saponin. In der Frucht- und in der Samenschale konnten nur ganz minimale Mengen, in der Testa gar kein Glykosid ermittelt werden.

Da auch die Theeäste und die Wurzel des Theestrauchs meines Wissens noch nicht untersucht wurden, durften auch diese hier nicht unberücksichtigt bleiben. Nach der Bleimethode erhielt ich aus der Wurzel geringe Mengen sauren Glykosids und etwa 4 % Saponin, aus den Aesten 2,5 % Saponin. Die gepulverten Blätter, sowohl alte als junge, ergaben, nach vorheriger Entfernung des Chlorophylls und der Gerbsäure, keinen Saponingehalt.

Aesculus Hippocastanum L. (Hippocastaneae).

Die Heimat der Aesculusspezies ist Asien und Amerika. Während die Früchte von Aesculus indica Colebr. im nordwestlichen Himalaya als Futtermittel und in Zeiten der Hungersnot auch als Nahrungsmittel für Menschen dienen, ist in der Wurzel von Ae. Pavia L., die gleichzeitig mit den Samen in den Unionstaaten als Fischgift verwendet wird, ein Saponinstoff nachgewiesen. Die Samen von Al. Hippocastanum nennt schon Boehmer als Waschmittel [1]) und auch Durand schreibt die emulgierende Eigenschaft des Rosskastanienmehls einem Saponingehalte zu [2]). Frémy hatte schon einmal Saponin darin signalisiert [3]) und 1896 hat v. Schulz in einer Probe Rosskastanienextrakt ein giftiges mit Wasser schäumendes Glykosid entdeckt [4]), dessen Zugehörigkeit zu den Saponinsubstanzen durch das physiologische Versuchsbild als wahrscheinlich erschien, das er aber aus Mangel an Material weder dargestellt noch weiter untersucht hat.

Dies bestimmte mich, auch die Rosskastanien wieder zu untersuchen. Nur die Kotyledonen enthielten Saponin (Bleimethode), die Kastaniengerbsäure ist in den reifen Früchten vollständig in die Samen- und in die Fruchtschale ausgewandert. Aus den entschälten und getrockneten Kotyledonen erhielt ich ca. 10 % Saponin.

---

[1]) Boehmer, „Techn. Geschichte der Pflanzen", 1794, Bd. I.

[2]) Arch. de méd. et de pharm. milit. 1896.

[3]) Ann. chim. phys. 58, 101.

[4]) Arb. des pharmakol. Instituts zu Dorpat 1896, 107.

Sapindus Mukorossi Gaertn. (Sapindaceae).

Die Sapindusarten gehören zu den ältesten und saponinreichsten Nutzpflanzen überhaupt. Als Fischgifte, Waschmittel, Oelmaterial, Arznei- und sogar Nahrungsmittel erfreuen sich Sapindusfrüchte in ihren Heimatländern grosser Wertschätzung. In der Pulpa mehrerer Arten sind grosse Mengen Saponin nachgewiesen, aus Sapindus Saponaria ist das Glykosid von Kruskal dargestellt und eingehend studiert worden[1]).

Aus dem Fruchtfleisch, das ungefähr die Hälfte des Gewichts der getrockneten, kirschgrossen Beeren von *Sapindus Mukorossi* ausmacht, konnte ich nach der Bleimethode 10,5% Saponin gewinnen. Hier erwies sich auch eine andere Gewinnungsmethode als geeignet, nämlich die Magnesiamethode von Greene[2]), die darin besteht, dass man wässrige oder mit Wasser aufgenommene weingeistige Extrakte mit gebrannter Magnesia eintrocknet und die nur locker an die Magnesia gebundenen Glykoside mit Weingeist wieder auszieht und dann weiter behandelt. Die Ausbeuten fallen allerdings geringer aus, lassen sich aber aus heissen absolut alkoholischen Lösungen durch genügend wiederholtes Eindampfen, Lösen und Fällen mit ziemlicher Leichtigkeit reinigen.

Acacia concinna D. C. (Mimoseae).

Ein dorniger Baum Vorder-Indiens, dessen Früchte nach Pharmacographia indica 11,2% Saponin enthalten sollen und ihrer seifenähnlichen und vielseitigen medizinischen Eigenschaften wegen einen beliebten Handelsartikel der indischen Bazars bilden; doch war das Glykosid daraus nicht isoliert und der Gehalt auf sehr summarische Art und Weise ermittelt worden. Das hier verarbeitete Material ist von Herrn Dr. Hooper in Calcutta in liebenswürdiger Weise dem hiesigen Institute übersandt worden. Es sind flache, dunkelbraune, fleischige Hülsen, 8—10 cm lang, 1,5 cm breit, 8—10 Samen enthaltend, zwischen denen das Karpell sich einengt.

Saponin fand sich nur im Fruchtfleisch. Da die weingeistigen Auszüge desselben sehr viel Harz enthielten, wurde dieses zuerst durch Wasser abgeschieden und das abwechselnd mit Weingeist und Wasser aufgenommene Extrakt nach der Bleimethode behandelt. Um die überdies vorhandenen Mengen Aepfel- und Weinsäure zu entfernen, wurden dieselben im Filtrat vom Bleiacetatniederschlag vor der Bleiessigfällung mit frischgefälltem Bleihydroxyd (aus Bleinitrat und NH^3)

---

[1]) N. Kruskal, „Ueber einige Saponinsubstanzen“, veröffentl. in den Dorpater Arbeiten VI., 1891.

[2]) Amer. Journ. of Pharm. 1878, pag. 250 u. 465.

abgestumpft und das überschüssige Bleihydroxyd heiss ausgewaschen. Es resultierten schliesslich 5% eines neutralen, gelblichen Saponins, das durch Reinigen mit Magnesia weiss erhalten werden konnte.

Aus den wenig grösseren Hülsen der östlichen Himalayavarietät *A. concinna, var. rugata Ham.*, die ebenfalls als Seifensurrogat verwendet zu werden scheinen, erhielt ich etwa 4% desselben Saponins, während die Rinde dieses Baumes ungefähr halb so viel Glykosid lieferte.

Balanites Roxburghii Planchon (Zygophyllaceae).

Ein kleiner, dorniger Baum in den trockeneren Gegenden der vorderindischen Halbinsel, dessen Samen, Rinde und Blätter in der indischen Volksarznei mannigfache Verwendung finden. Aus den Samen wird ein fettes Oel gepresst und das Fruchtfleisch ist, wahrscheinlich infolge seines Saponingehaltes, ein beliebtes Waschmittel für Seidenstoffe, während die Rinde allgemein zu den arabischen Fischgiften gerechnet wird[1]).

Ein Quantum von mehreren Kilo dieser goldgelben Steinfrüchte verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. G. Watt in Calcutta; sie sind in Britisch Burma gesammelt.

In ähnlicher Weise wie aus den Acaciahülsen wurde auch hier aus dem Fruchtfleisch ein Saponin gewonnen, dessen Mengen 7,2 % des Fruchtfleisches ausmachten, auf die lufttrocknen, ganzen Früchte berechnet, allerdings nur 0,36 %.

Illipe latifolia Engl. (= Bassia latifolia Roxb.) (Sapotaceae).

Aus den Samen dieses in ganz Bengalen stark verbreiteten Baumes, dessen rosinenähnliche Blüten ihres ganz beträchtlichen Zuckergehaltes wegen einen weiteren Handelsartikel bilden, wird die zur Seifenfabrikation gern begehrte Illipe- oder Bassiabutter gewonnen. Die Presskuchen sollen als Fischgift und als Waschmittel Verwendung finden.

Ich erhielt aus den lufttrockenen Kotyledonen auf dieselbe Art wie bei den Sapindusfrüchten neben 48 % festen Fetts 9,5 % neutraler Saponinsubstanz.

Barringtonia Vriesei T. et B. (Lecythidaceae).

Die früher in die Myrtaceen eingereihte Gattung Barringtonia ist in Ostindien und Taiti einheimisch und enthält mehrere Fischgiftpflanzen. Neuerdings hat Greshoff im Wurzelbast von B. insignis

---

[1]) Dymock I., 284, wo diese Früchte auch beschrieben sind.

Miq. und in den Samen von B. Vriesei T. et B. Saponin nachgewiesen 1).

Von diesen beiden Drogen standen mir genügende Mengen, wieder aus Buitenzorg zugesandt, zur Verfügung. Die Untersuchung bestätigte auch hier wieder die Gegenwart von Saponin; während der Gehalt in den Rinden von B. insignis kaum über 1 % beträgt, konnten aus den Samen von B. Vriesei in ähnlicher Weise wie aus den Theefrüchten ca. 8 % neutrales Saponin gewonnen werden.

Eigenschaften der Saponinsubstanzen.

Die in grösserer Menge aus den eben genannten Drogen erhaltenen und weiter gereinigten Saponinsubstanzen zeigen mit den bereits bekannten und studierten Glykosiden aus Quillaja, Gypsophila, Sarsaparilla, Senega, Saponaria, Sapindus, Cyclamen, Agrostemma, Herniaria, Randia und dem Assamthee grosse Uebereinstimmung in ihren chemischen, physiologischen und physikalischen Eigenschaften. Es sind weisse oder schwach gefärbte, nicht krystallinische Pulver, in Wasser und in siedendem Weingeist leichtlöslich. Sie schmecken auf der Zunge sehr mild, im Halse nachher heftig kratzend und scharf; sie sind geruchlos, bewirken aber bei Berührung mit der Nasenschleimhaut heftigen Reiz und anhaltendes Niesen.

Beim Eindunsten konzentrierter wässeriger Lösungen entsteht eine zusammenhängende, ausziehbare Masse, die in konsistenten Blasen und Bläschen schäumt und dann zu dicker Flüssigkeit wird, die im Vakuum getrocknet, zu einem mit Rissen bedekten Firniss erstarrt, der sich dann nach etwas schwierigem Abkratzen leicht zerreiben lässt; dieses Verhalten ist für das Saponin ganz charakteristisch. Krystallisationsversuche aus den verschiedensten Lösungsmitteln ergaben kein Resultat und auch die schwache Dialysierbarkeit der Saponinlösungen liess sich kaum verwerten. Die Elementaranalysen dieser Körper ergaben Zusammensetzungen, die denen bereits bekannter Glieder aus der Reihe $C^{n} H^{2n-8} O^{10}$ sehr nahe kommen. Es kommen dabei für die verschiedenen Substanzen folgende Formeln in Betracht:

Aesculussaponin	$C^{16} H^{24} O^{10}$
Thee- Balanites- Barringtoniasaponin	$C^{18} H^{28} O^{10}$
Illipesaponin Sapindussaponin	$C^{17} H^{26} O^{10}$
Acaciasaponin	$C^{20} H^{32} O^{10}$.

---

1) Mededeelingen uits Lands Plantentuin XXV., 1898.

Die Spaltungen der Glykoside in Sapogenin und Zucker gelangen am besten im Kolben bei schwach vermindertem Drucke in Lösungen, die 1 % Saponin und 2 % H^2SO^4 enthielten.

Die Saponinsubstanzen lösen sich in Alkalien und in Ammoniak mit gelber Farbe; HNO^3 löst farblos, beim Kochen entsteht eine leichte Trübung. Kochen mit Fehlingscher Lösung erzielt eine schwache Reduktion, welche aber rasch und vollständig erfolgt, wenn die Glykosidlösung mit verdünnten Mineralsäuren gekocht worden war. Bleiacetat giebt nur mit der Theesaponinsäure eine Fällung, Bleiessig fällt alle Saponinsubstanzen; ebenso Barytwasser, doch ist der Niederschlag in einem Wasserüberschusse reichlich lösbar. Alle Saponinsubstanzen geben deutlich die bekannte H^2SO^4-Reaktion: eine Spur Substanz, im Porzellanschälchen mit konz. H^2SO^4 zusammengebracht, löst sich darin mit kanariengelber Farbe; die Lösung wird durch Wasseranziehung vom Rande aus purpurrot mit violetten Rändern, schliesslich malvenfarbig violett und verblasst dann allmählich wieder die ganze Farbenleiter dauert in der Regel 5—8 Stunden und kann durch Aufspritzen von 1—2 Tropfen Wasser beschleunigt werden.

Auch die bekannte Eigenschaft der Saponinsubstanzen, den Austritt des Hämoglobins aus den Blutkörperchen zu veranlassen, konnte (in Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung) bei allen gewonnenen Glykosiden noch bei grosser Verdünnung ihrer Lösungen beobachtet werden.

Ueber weitere physiologische Wirkungen einiger meiner Substanzen hatte Herr Prof. Dr. Schmiedeberg die Güte, mit Thee-, Aesculus-, Acacia- und Balanitessaponin an Fröschen, Fischen und Kaninchen einige Versuche vornehmen zu lassen, die für die Sapotoxinnatur der Glykoside sprachen.

Nach den bis jetzt konstatierten Thatsachen darf es nicht wundern, wenn die Saponinsubstanzen nun auch in denjenigen Eigenschaften, die ihnen den so bezeichnenden Namen eintrugen, eine weitgehende Uebereinstimmung aufweisen.

Die emulsifizierenden Eigenschaften der Saponinsubstanzen wurden an einer grösseren Anzahl von Stoffen teils fester, teils flüssiger Natur, aus den verschiedenen Kategorien der Harze, Stearoptene, Kohlenwasserstoffe, Alkaloide, Glykoside, Farbstoffe, Balsame, fetten und ätherischen Oele und andern, sowohl organischen wie auch unorganischen Körper konstatiert, wobei in wässeriger Lösung haltbare, homogene Emulsionen entstanden. Die weingeistigen Saponinlösungen vermögen nur in dem Maſse zu emulgieren, als sie Wasser enthalten, eine über 75 % Alkohol enthaltende Saponinlösung weist in dieser Richtung kaum nennenswerte Wirkung auf. Im weiteren kam es aber auch darauf an, festzustellen, ob die wässerigen Saponinlösungen nicht nur die feine Verteilbarkeit und Suspension unlöslicher Substanzen, sondern auch, wie z. B. Le Boeuf schon meinte[1]), eine Auflösung derselben bewirken.

Darüber Versuche anzustellen, war nicht leicht, da die Emulsionen einer klaren Filtration sich mit Hartnäckigkeit wiedersetzen. Nach längerem Absitzenlassen in sterilen Lösungen und sehr oft wiederholtem Filtrieren durch gehärtete Filter gelang es, von einigen Emulsionen Filtrate zu erhalten, die, in Wasser auf gefärbtem Untergrunde betrachtet, völlig klar erschienen. Als Schlussfolgerung aus diesen Versuchen, die mit Fuchsin, Morphin, Strychnin, Berberin, Harnsäure und Digitoxin einerseits mit, andererseits ohne Saponin ausgeführt wurden und auf die ich an dieser Stelle nicht näher eingehe, ergab sich, dass durch Saponin keine Auflösung im physikalisch-chemischen Sinne hervorgerufen wird.

Aus den Waschversuchen, die mit wässerigen Saponinlösungen und parallel damit auch mit Seifenlösungen angestellt wurden, geht hervor, dass die physikalischen Eigenschaften des Seifenschaums und des Saponinschaums qualitativ dieselben sind. Die Unterschiede sind durch die chemische Beschaffenheit der beiden Körperklassen bedingt und zwar so, dass der Seife ausser der physikalischen auch eine chemische Einwirkung auf die der Reinigung unterworfenen Gegenstände zugesprochen wird, die in der Dissociation der Seife ihre Begründung findet und einerseits Vorteile, andererseits aber auch Nachteile gegenüber dem chemisch durchaus indifferenten Saponinreinigungsverfahren bedingt. Bei beiden Reinigungsverfahren ersetzen Schaumblasen einen Teil der mechanischen Reibung mit den Händen und gestatten eine zartere, schonendere Behandlung des Reinigungsobjekts.

Schäumende Flüssigkeiten, membranöse Blasen entstehen bei allen wasserlöslichen kolloiden Körpern in mehr oder minder hohem Grade. Leim, Eiweissstoffe, Gerbsäuren, Gummi, Stärkekleister und in geringerem Mafse auch andere hochmolekulare Kohlehydrate haben teilweise auch Schaum erzeugende und emulgierende Eigenschaften. Für die kolloidale Natur der Saponinsubstanzen, die schon durch die Art ihrer Ausscheidung aus wässerigen Lösungen nahe gelegt ist, spricht nun auch noch besonders ein weiteres Verhalten, das bei konzentrierten, wässerigen Saponinlösungen (1:2) bemerkt wurde; es lassen sich nämlich mit denselben Papier, Holz, Kork etc. so zusammen kleben, dass unter gewöhnlichen Umständen eine Trennung nicht mehr erfolgt. Die Saponinsubstanzen zeigten noch eine weitere Tendenz, nämlich die, exquisite Krystalloide wie Salicylsäure und Borsäure in scheinbar kolloidale Form zu bringen, wenn dieselben aus heissen wässerigen Soponinlösungen zur Ausscheidung gebracht wurden.

---

[1]) F. Le Boeuf, „Recherches sur la saponine", in Compt. rend. hebd. des séances de l'acad. d. sciences 1850, T. 31, pag. 652.

Auch aus diesem Verhalten der Saponinsubstanzen geht, wie aus ihrem geringen Dialysierungsvermögen, der Form ihrer Abscheidung und ihrer Schaum- und Klebekraft, ihre Zugehörigkeit zu den Kolloiden deutlich hervor und als solche sind sie auch unter einem Gesichtspunkte mit den Seifen zu betrachten, die, wie Krafft an zahlreichen Beispielen nachgewiesen hat[1]), als hochmolekulare Salze den Uebergang zu den Krystalloiden bilden.

Ueber die Bildung von α-Methyl-β-Oxybuttersäure $CH^3CH(OH)CH(CH^3)COOH$ bei der Einwirkung von Barythydrat auf Jalapin.

Von N. Kromer.

(Eingegangen den 15. VI. 1901.)

Wie frühere von mir mitgeteilte Untersuchungen[2]) dargethan haben, werden die bisher untersuchten Convolvulaceenglykoside durch Alkalihydrate und Hydrate der alkalischen Erdmetalle in der Weise zerlegt, dass ausser sogenannten Glykosidsäuren und mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren, in Aether lösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper, denen Säurecharakter zukommt, gebildet werden.

So liefert das Jalapin bei einer solchen Behandlungsweise ausser Jalapinsäure, Methyläthylessigsäure und Tiglinsäure, eine in Aether lösliche Säure, der nach den damals von mir mitgeteilten Resultaten die Zusammensetzung $C^{10}H^{20}O^6$ zukommt und als eine Tetroxydecylsäure charakterisiert wurde. Bei der Abscheidung der letztgenannten Säure, welche mittelst Baryumkarbonats bewerkstelligt wurde, hinterblieb ein amorphes Barytsalz einer Verbindung, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und weiter nicht untersucht wurde. Die nähere Untersuchung der in Aether löslichen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Produkte, welche bei der Oxydation des

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, pag. 1596 u. ff.

[2]) Ztschr. d. Allgem. österreich. Apotheker-Vereins No. 18—21; 23 u. 24; Jahrg. 1895.

Jalapins durch Barythydrat entstehen und für die Erschliessung der Konstitution dieses Glykosides von Wichtigkeit sind, hat vorstehende Mitteilung zum Gegenstand.

Das zur Anwendung gelangte Jalapin verdanke ich dem mir seinerzeit erwiesenen liebenswürdigen Entgegenkommen der Firma **Zimmer & Co.** in Frankfurt a. M., welches mich in den Besitz von authentisch echtem (falschem) Jalapenharz, aus welchem ich das Jalapin nach bekannten Methoden herstellte, setzte.

Das Jalapin wurde in der Weise zerlegt, dass eine Barythydratmenge zur Anwendung gelangte, die ca. 16% Baryum entsprach; diese Quantität erwies sich als ausreichend, um das Glykosid zu zersetzen und einen kleinen Ueberschuss von Barythydrat vorwalten zu lassen, der nachher aus der erwärmten Mischung durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt wurde. Die Mischung der erhaltenen Baryumverbindungen wurde alsdann mit einer genau berechneten Menge Schwefelsäure vom Metall befreit, so dass eine kleine Quantität von Baryum in der Flüssigkeit verblieb. Diese Vorsichtsmaſsregel geschah um die Zersetzung der Glykosidverbindungen möglichst zu verhüten.

Nach dem Entfernen der Methyläthylessigsäure durch überhitzten Wasserdampf wurde die restierende Flüssigkeit durch Schwefelsäure vom verbliebenen Baryum befreit, zur Entfernung der letzten möglicherweise vorhandenen Spuren Schwefelsäure mit frisch gefälltem Bleikarbonat geschüttelt, und nach dem Filtrieren der Mischung das in Lösung gegangene Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt.

Die hellbraun gefärbte Flüssigkeit, welche Jalapinsäure und die in Aether löslichen Produkte enthielt, wurde bei niederer Temperatur zur Sirupkonsistenz verdampft und einigemal mit möglichst entwässertem neutralen Aether behandelt, bis letzterer beim Verdunsten keinen nennenswerten Rückstand hinterliess.

Die Aetherlösung lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine dunkelgelb gefärbte, stark sauer reagierende und schmeckende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löste, im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, dickflüssig wurde, aber keine Spur einer Neigung zur Krystallisation erkennen liess und Kohlensäure aus den Alkalisalzen unter Aufbrausen austrieb.

Um die Einheitlichkeit dieser Säure zu prüfen, wurden Salze dargestellt, indem zur Sättigung die Karbonate der betreffenden Basen zur Anwendung gelangten. Als am zweckmässigsten wurde die Darstellung der Baryumverbindung durch Neutralisation des Säuregemenges mit frischgefälltem Baryumkarbonat erkannt, weil nicht nur eine Trennung der Säuren, sondern auch eine Abscheidung der färbenden Beimengungen, die sich in Flocken ausschieden, zu Wege gebracht wurde. Die Kalium-, Natrium-, Calcium- und Zinksalze konnten teils ihrer Löslichkeit halber in Alkohol und teils ihrer amorphen Beschaffenheit wegen den Zweck nicht erfüllen.

Die gesamte zu Gebote stehende Säuremenge wurde mit Baryumkarbonat bis zur neutralen Reaktion gesättigt und die wässerige Lösung der Baryumsalze auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz verdampft. Nach einigen Tagen wurde die bis dahin amorphe gelbe Masse porzellanartig. Wurde dieselbe nun mit 90° Alkohol in der Kälte behandelt, so löste sich nur ein Teil in diesem Lösungsmittel auf, während zu Boden, in nicht unbedeutender Menge, ein in deutlichen nadelförmigen weissen Gebilden krystallisierendes Barytsalz fiel. Einen Monat lang verblieb die Alkoholmischung um die vollständige Fällung der Baryumverbindung zu begünstigen im Stöpselglase bei Winterkälte stehen. Das ausgeschiedene Baryumsalz wurde auf ein Filter gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen, zur weiteren Reinigung in einer kleinen Quantität Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch starken Alkohol gefällt. Diese Manipulation wurde solange wiederholt, bis der Alkohol beim Verdunsten keinen amorphen Rückstand mehr zeigte.

Die Alkohollösung wurde zur Abscheidung von in Lösung verbliebenem krystallisiertem Baryumsalze von Alkohol durch Destillation befreit und der dabei erhaltene Rückstand, nach dem Aufbewahren im Exsiccator, mit Alkohol aufs neue behandelt. Es resultierte nur eine geringe Menge der krystallisierten Verbindung, die weiter der oben beschriebenen Reinigung unterworfen wurde.

Die Alkohollösung hinterliess eine gelb gefärbte Verbindung eines Baryumsalzes, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die Trennungsmethode wurde im vorliegenden Falle einigemal wiederholt, bis keine Abscheidung eines krystallisierten Baryumsalzes mehr erzielt wurde.

Auf diesem Wege wurde somit das in Aether lösliche Säuregemenge in eine Säure, welche ein in 90° Alkohol schwer lösliches Baryumsalz gab und in eine Verbindung, deren Baryumsalz unter den angegebenen Bedingungen amorph blieb, zerlegt.

A. Untersuchung der in Aether löslichen, nicht flüchtigen, ein krystallisiertes Baryumsalz liefernden Säure, identisch mit α-Methyl-β-Oxybuttersäure.

Das Baryumsalz der Säure krystallisierte in weissen, nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen Gebilden, die zur Analyse bei 100° C. im Dampftrockenschranke getrocknet wurden.

1. 0,3316 g der Baryumverbindung hinterliessen 0,174 g $BaCO^3 = 36,48$ % Ba
2. 0,1994 „ „ „ 0,105 „ $BaCO^3 = 36,61$ „ Ba
3. 0,3329 „ des Baryumsalzes gaben 0,1528 g H^2O und 0,3534 g CO^2
   5,14 % H — 32,15 % C
4. 0,3604 „ derselben Verbindung lieferten 0,1622 g H^2O und 0,3829 g CO^2
   5,03 % H — 32,18 % C
5. 1,1133 „ desselben Salzes verloren beim Trocknen bei 110° C. 0,0473 g H^2O
   = 4,24 % H^2O.

In Prozenten:

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$(C^5H^9O^8)^2Ba$:
C =	32,15	32,18	—	—	32,29
H =	5,14	5,03	—	—	4,89
Ba =	—	—	36,48	36,61	36,97
					$(C^5H^9O^8)^2Ba + H^2O$:
H^2O =	4,24				4,62.

Aus diesen analytischen Werten leitet sich für die Säure eine Molekulargrösse von 237 bezüglich 118 her.

Das Natriumsalz wurde durch Doppelzersetzung aus dem Baryumsalze mit Natriumkarbonat erhalten. Nach dem Trennen des gefällten Baryumkarbonats durch Filtration wurde die wässerige Flüssigkeit zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

In 90° Alkohol ist das Salz leicht, in absolutem Weingeist aber schwer löslich. Beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus, die sich bei 200° C. ohne zu schmelzen gelb färben.

0,4138 g des bei 110° getrockneten Natriumsalzes gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2094 g $Na^2SO^4 = 16,40$ % Na.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^9NaO^8$:
Na = 16,40 %	16,44 %.

Die für das Baryumsalz und die Natriumverbindung ermittelten Werte stimmen mit denen von **Rohrbeck**[1]) und **Miller**[2]) gefundenen überein. Letzterer fand für die Baryumverbindung einen Krystallwassergehalt von 4,18 % und einen Baryumgehalt von 36,33 %.

Die Silberverbindung wurde durch Fällen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Dieselbe stellte einen weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag vor, der mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen wurde. In heissem Wasser ist das Silbersalz nicht ganz unlöslich und scheidet sich beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung in zu Drusen vereinigten prismatischen Krystallen aus. Ein längeres Erhitzen der Lösung des Salzes auf dem Wasserbade muss vermieden werden, da eine teilweise Zersetzung unter Braunfärbung beobachtet wurde. Nach dem Trocknen des Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure gab dasselbe bei der Analyse folgendes Resultat:

---

[1]) **Liebig's** Annalen Bd. 188, pag. 232.

[2]) Ebenda Bd. 200, pag. 269.

0,5163 g der Verbindung hinterliessen 0,2473 g Ag = 47,89 % Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^9AgO^3$:
Ag = 47,89 %	48,0 %.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde das gefällte Silbersalz aus heissem Wasser umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalldrusen nochmals in Wasser gelöst. Das in der erkalteten wässerigen Flüssigkeit befindliche Silbersalz wurde nach der Methode von Volhard volumetrisch bestimmt. 3 ccm der Lösung erforderten in drei Versuchen 3,4 ccm Rhodanlösung, von welcher 1 ccm = 0,023026 g $C^5H^9AgO^3$ entsprach. Mithin waren in 100 Teilen Lösung 2,94 Teile Silbersalz vorhanden.

Ein Zinksalz der Säure wurde durch Wechselzersetzung der Baryumverbindung mit Zinksulfat erhalten. Da durch Vorversuche ermittelt worden war, dass ein Abdampfen der wässerigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbade eine Abscheidung von basischem Salz zur Folge hatte, wurde die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure verdunstet.

Das Zinksalz hinterblieb als ein farbloser Sirup, der nach einiger Zeit zu porzellanartigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erstarrte. Diese lösten sich in Alkoholäther (1:2) und absolutem Alkohol leicht, und wurden durch grosse Mengen Aether aus einer alkoholischen Lösung in Flocken gefällt. Die wässerige Lösung des Salzes wurde bei andauerndem Kochen getrübt. Ueber Schwefelsäure getrocknet war die Zinkverbindung wasserfrei. Dass bei 110° getrocknete Zinksalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3668 g der Verbindung hinterliessen 0,0982 g ZnO = 21,48 % Zn.

Gefunden:	Berechnet für $(C^5H^9O^3)^2Zn$:
Zn = 21,48 %	21,83 %.

Wird das α-Methyl-β-oxybuttersaure Natron mit einer Lösung von Kupfersulfat oder Nitrat versetzt, so tritt keine Fällung ein, beim Erhitzen einer derartigen Mischung wird die Abscheidung von basischem Salz in reichlichen Mengen beobachtet.

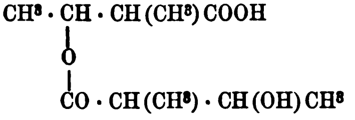
Zur Darstellung der freien Säure wurde das Baryumsalz mit der berechneten Schwefelsäuremenge zerlegt und die in Freiheit gesetzte Säure der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb sie als eine hellgelb gefärbte sirupförmige Substanz, die weder durch Abkühlen noch durch Behandeln mit den verschiedenen Lösungsmitteln zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ein längeres Verweilen im Vakuumexsiccator hatte ebenfalls keinen

Erfolg, wenngleich es beobachtet wurde, dass die Säure dabei zähflüssigere Konsistenz annahm.

Diese Eigenschaft legt den Gedanken nahe, dass die vorliegende Oxyvaleriansäure unter den angeführten Versuchsbedingungen gemäss der Eigenschaft der meisten Säuren dieser Formel Wasser verliert und die entsprechenden Anhydride bildet. Eine derartige Anhydridisierung ist von **Rohrbeck**[1]) bei der α-Methyl-β-Oxybuttersäure bereits nachgewiesen worden. Zur Stütze einer derartigen Voraussetzung im vorliegenden Falle wurde eine über Schwefelsäure im Exsiccator vier Tage lang aufbewahrte Säureprobe mit Kalihydrat in verdünnter Alkohollösung unter Anwendung von Phenolphtalein titriert.

0,3676 g der Säure verbrauchten zur Sättigung 64 ccm KHO (1 ccm = 0,0026 g KHO), hierauf wurden 25 ccm KHO hinzugefügt und eine Stunde lang gekocht, wobei 23,6 ccm KHO zurücktitriert wurden. Somit waren 1,4 ccm KHO = 0,00364 g KHO zur Verseifung der vorhandenen Esteranhydride und 62,6 ccm KHO zur Neutralisation der freien Säure erforderlich gewesen.

Vorausgesetzt, dass sich zwei Moleküle der Oxyvaleriansäure unter Austritt von ein Molekül Wasser zum Anhydrid:



$$\begin{array}{l} \mathrm{CH^3\cdot CH\cdot CH(CH^3)COOH} \\ \qquad | \\ \qquad \mathrm{O} \\ \qquad | \\ \qquad \mathrm{CO\cdot CH(CH^3)\cdot CH(OH)CH^3} \end{array}$$

vereinigen, würde sich der Gehalt an dieser Verbindung bei gefundenem Laugenverbrauch zu 3,83% und derjenige der freien Säure zu 93,28% berechnen lassen. Natürlich wird dieses prozentuale Verhältnis geändert, sofern die Anwesenheit von anderen Anhydriden, deren Bildung nicht ausgeschlossen ist, angenommen wird.

Um den Nachweis zu führen, dass die bei der Zerlegung des Baryumsalzes zur Gewinnung der freien Säure angewandte Schwefelsäure keine Zersetzung der Säure hervorgebracht hatte, wurde die wässerige von Aether befreite Flüssigkeit nach dem Neutralisieren mit Pottasche zur Trockene verdampft. Der Trockenrückstand mit Alkohol extrahiert und die Alkohollösung eingeengt, gab eine nicht unbedeutende Menge eines Kaliumsalzes, das in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierte. Bei 110⁰ getrocknet gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3810 g der Kaliumverbindung gab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2118 g $\mathrm{K^2SO^4}$ = 24,97 % K.

Gefunden:	Berechnet $\mathrm{C^5H^9KO^3}$:
K = 24,97 %	25,05 %.

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 188, pag. 234.

Das in Lösung verbliebene Salz beweist, dass die α-Methyl-β-Oxybuttersäure der Flüssigkeit durch Aether nicht völlig entzogen worden war.

Zur Gewinnung des Aethylesters der α-Methyl-β-Oxybuttersäure wurde das Silbersalz derselben mit einer äquivalenten Menge Jodäthyl in Alkohollösung auf dem Wasserbade drei Stunden lang erwärmt. Bei der Darstellung dieses Esters wurde die Arbeitsmethode befolgt, welche A. Saytzeff und A. Semljanitzin[1]) für den β-Oxyisovaleriansäureäthylester angegeben haben. In Arbeit wurden 10 g $C^5H^9AgO^3$ und 7 g C^2H^5J genommen. Die vom Jodsilber und Alkohol befreite Substanz wurde nach dem Schütteln mit einer ganz verdünnten Pottaschelösung und dem Entwässern über Chlorcalcium fraktioniert. Zwischen 176—180° ging die Hauptmenge des Esters über. Da aber der Siedepunkt nicht konstant war und die Dunkelfärbung der Flüssigkeit auf eine beginnende Zersetzung hinwies, wurde die Destillation unterbrochen und die Gesamtmenge des Esters der Einwirkung von Phosphortrichlorid unterworfen.

Der Aethylester der α-Methyl-β-Oxybuttersäure besitzt einen angenehmen Geruch, ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser schwerer, in heissem aber leichter löslich.

Behufs Ueberführung des vorliegenden Esters in den der entsprechenden ungesättigten Säure wurden 5 g derselben tropfenweise zu 3,2 g Phosphortrichlorid, welche sich in einer Retorte befanden, zugegeben und die Mischung auf dem Wasserbade bis zum völligen Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung erwärmt. Durch Wasserzusatz wurde der zu erwartende Tiglinsäureester in Freiheit gesetzt und durch Waschen mit Wasser von anhaftender Säure befreit. Der Ester hatte einen durchdringenden, eigentümlichen, minzartigen Geruch und wurde nach dem Lösen in Alkohol mittels alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift. Der Verseifungsrückstand wurde nach dem Entfernen des Alkohols mit Schwefelsäure zerlegt und die freie Säure mit Aether einigemal ausgeschüttelt. Der Aether wurde abdestilliert und der gelb gefärbte Rückstand in den Exsiccator gestellt. Da sich nach einigen Tagen keine Spur einer Krystallisation erkennen liess, wurde die Substanz in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst, wobei sich beim Erkalten dieser Lösung nadelförmige, stark lichtbrechende Krystalle ausschieden. Zur völligen Reinigung von Nebenprodukten, welche bei der Reaktion gebildet waren, wurde die Substanz mit Wasserdämpfen destilliert. Aus dem Destillate schied sich eine Säure aus, die alle Eigenschaften der Tiglinsäure besass.

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 197, pag. 72.

Der Schmelzpunkt wurde zu 64—65° gefunden; der Erstarrungspunkt lag bei 62,5—62°. Mit Ammoniak neutralisiert und durch Silbernitrat gefällt, wurde ein lichtbeständiges Silbersalz erhalten, das, nach dem Trocknen im Exsiccator, bei der Analyse folgendes Resultat lieferte:

0,3303 g der Verbindung gaben 0,1723 g Ag = 52,16 % Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^7AgO^2$:
Ag = 52,16 %	52,14 %.

Reduktion der Oxyvaleriansäure durch Jodwasserstoffsäure.

Das Auftreten von Tiglinsäure bei der Destillation des aus Jalapin durch Barythydrat erzielten Reaktionsgemisches konnte sowohl ein primäres Produkt vorstellen, als auch auf Zersetzung der eben beschriebenen Oxysäure zurückzuführen sein. Nach den Untersuchungen von Wislicenus[1]) erleidet die α-Methyl-β-Oxybuttersäure bei ca. 200°, bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure, Zersetzung in Wasser und Tiglinsäure. Die gleiche Beobachtung machten Rücker[2]) indem er diese Säure mit destillierter Jodwasserstoffsäure bei 110° erhitzte und Rohrbeck[3]) der nur blosses Erhitzen bei ca. 180° dazu anwandte. Miller[4]) wandte zu dieser Zersetzung zuerst verdünnte Schwefelsäure an.

5 g des Natronsalzes der Oxysäure wurden im Einschlussrohre vier Stunden lang mit wässeriger, destillierter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127—130°) auf 110—120° erhitzt. Der Rohrinhalt war durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt und auf der erkalteten Flüssigkeit schwammen prächtig ausgebildete Krystalle, welche getrennt wurden. Das überschüssige Jod und die Jodwasserstoffsäure wurden der Flüssigkeit durch Schütteln mit feinverteiltem metallischen Silber entzogen und die verbliebene wässerige Lösung mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Im Kühlrohre schied sich eine kleine Menge einer krystallisierten Säure aus, die mit dem wässerigen Destillate vereinigt und mit Pottasche neutralisiert wurde. Aus dem durch Alkohol dem Verdampfungsrückstande entzogenen Kaliumsalze wurde die freie Säure durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt, vom Lösungsmittel durch Destillation befreit und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die gewonnene Säure besitzt den charakteristischen Geruch der Tiglinsäure und teilt mit dieser auch die Eigenschaften wie Flüchtigkeit, Krystallform und Löslichkeit. Die Säure schmolz bei 64—64,5° und erstarrte bei 62—60°.

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 250, pag. 244.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 10, pag. 1954, Jahrg. 1877.

[3]) Liebig's Annalen Bd. 188, pag. 235.

[4]) Ebenda Bd. 200, pag. 270.

Das Silbersalz wurde auf gewöhnliche Weise durch Doppelzersetzung der Kaliumverbindung mit Silbernitrat erhalten. Dasselbe wurde in glänzenden Schuppen erhalten, die in kaltem Wasser äusserst schwer löslich waren und sich durch ihre Lichtbeständigkeit auszeichneten.

0,31 g der im Exsiccator getrockneten Silberverbindung gaben 0,1606 g Ag = 51,80 % Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C^{5}H^{7}AgO^{2}$:
Ag = 51,80 %	52,17 %.

Das Resultat lässt die Gegenwart von Tiglinsäure ausser Zweifel. Das Auftreten derselben sowohl bei der Reaktion des Aethylesters mit Phosphortrichlorid, als auch bei der Reduktion der Säure mit Jodwasserstoffsäure bestätigt zugleich, dass die in Aether lösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure von der Zusammensetzung einer Oxyvaleriansäure als α-Methyl-β-Oxybuttersäure $CH^{3}.CH(OH).CH(CH^{3})COOH$ anzusprehen ist.

B. Untersuchung der in Aether löslichen, vom Barytsalz der α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch Alkohol abgeschiedenen, eine amorphe Baryumverbindung liefernden Substanz, identisch mit dem Esteranhydrid der α-Methyl-β-Oxybuttersäure.

Selbst nach mehr als jahrelangem Aufbewahren des Barytsalzes im Exsiccator konnte keine Krystallisation beobachtet werden. Die durch eine genau berechnete Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Substanz, welche der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen worden war und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit wurde, war dunkelgelb gefärbt und liess nach langer Aufbewahrung über Schwefelsäure keine Abscheidung krystallinischer Gebilde wahrnehmen. Mit Wasserdämpfen war die Substanz nicht flüchtig, reagierte sauer und dickte bei längerem Stehen ein, ohne zu krystallisieren. Dieselbe reduzierte nicht ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung, war ohne Einwirkung auf fuchsinschweflige Säure, destillierte nicht unzersetzt und war in Chloroform, Alkohol, Eisessig leicht löslich. Eine wässerige Lösung wurde durch Kaliumpermanganat in der Kälte entfärbt. Nach dem Erhitzen der Substanz mit verdünnter Salzsäure und darauffolgendem Zusatz von Fehling'scher Lösung war keine Abscheidung von Kupferoxydul wahrnehmbar.

Die Calcium- und Zinkverbindungen der Substanz, welche durch Sättigung mit den entsprechenden Karbonaten erhalten wurden, waren ebenfalls amorph.

0,658 g der amorphen bei 100° getrockneten Baryumverbindung gaben 0,2992 g $BaCO^{3}$ = 31,62 %.

0,6234 g der auf gleiche Weise getrockneten Baryumverbindung gaben 0,3344 g $BaCO^{3}$ = 31,53 %.

Da die Substanz sauer reagierte, so wurde ein Versuch angestellt, die befindliche freie Säure in Gestalt der Natriumverbindung abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit Soda neutralisiert, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung nach dem Entfernen des grössten Teiles des Lösungsmittels mit Aether bis zur Trübung versetzt. Das gefällte Natriumsalz wurde aus absolutem Alkohol einigemal umkrystallisiert. Es resultierte in glänzenden Blättchen, die bei 110^0 getrocknet wurden und sich als α-Methyl-β-oxybuttersaures Natron erwiesen.

0,4898 g des getrockneten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2458 g Na^2SO^4 = 16,27 % Na.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^9NaO^3$:
Na = 16,27 %	16,44 %.

Auf diese Weise konnte keine völlige Trennung der Säure bewerkstelligt werden, denn die aus der Alkohollösung auf übliche Weise in Freiheit gesetzte Substanz besass einen ausgesprochenen Säurecharakter. Nachdem die Verbindung einige Zeit über Schwefelsäure getrocknet worden war, gab sie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Werte:

1. 0,3776 g der Verbindung gaben 0,7456 g CO^2 und 0,289 g H^2O
53,85 % C — 8,57 % H
2. 0,3125 „ „ „ „ 0,6128 g CO^2 und 0,2408 g H^2O
53,49 % C — 8,62 % H
3. 0,4316 „ „ „ „ 0,8494 g CO^2 und 0,3276 g H^2O
53,67 % C — 8,50 % H.

In Prozenten:

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$C^{10}H^{18}O^5$	$C^{10}H^{16}O^4$:
C =	53,85	53,49	53,67	55,04	60,0
H =	8,57	8,62	8,50	8,25	8,0.

Obgleich diese Resultate, welche mit einer Substanz erlangt worden waren, die nicht völlige Garantie für ihre Einheitlichkeit bot, zur Charakterisierung nicht herbeigezogen werden konnten, so machten sie es sehr wahrscheinlich, dass hier ein Gemisch der Esteranhydride der α-Methyl-β-Oxybuttersäure mit freier α-Methyl-β-Oxybuttersäure vorliegt.

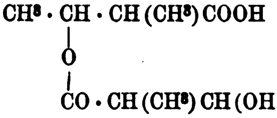
Diese Voraussetzung wurde durch folgende Versuche erhärtet:

1. 0,4833 g Substanz wurden in wässerigen Alkohol gelöst und mit Kalihydrat unter Anwendung von Phenolphtalein titriert. Es waren dazu 12,4 ccm KHO (1 ccm = 0,0111693 g KHO) = 28,65 % KHO erforderlich. Hierauf wurden 25 ccm derselben Lauge hinzugefügt und eine halbe Stunde lang auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler gekocht, wobei 8,51 ccm KHO = 19,67 % KHO gebunden wurden.

2. 0,7003 g derselben Verbindung wurden in derselben Weise mit Kalihydrat (1 ccm = 0,0110339 g KHO) behandelt und verbrauchten zur Sättigung der Säure 18,2 ccm KHO = 28,67% KHO. Zur Verseifung der Anhydride wurden 12,5 ccm KHO obiger Konzentration = 19,69% KHO gebunden.

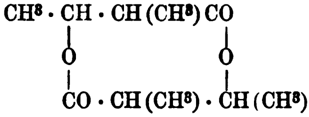
Von den Anhydriden der α-Methyl-β-Oxybuttersäure sind, falls zwei Moleküle derselben zusammentreten, möglich:

1.



$$\begin{array}{l} CH^3\cdot CH\cdot CH(CH^3)COOH \\ \quad\;\;\;| \\ \quad\;\;\;O \\ \quad\;\;\;| \\ \quad\;\;\;CO\cdot CH(CH^3)CH(OH)CH^3 \end{array}$$

2.



$$\begin{array}{l} CH^3\cdot CH\cdot CH(CH^3)CO \\ \quad\;\;\;|\qquad\qquad\quad\;| \\ \quad\;\;\;O\qquad\qquad\quad O \\ \quad\;\;\;|\qquad\qquad\quad\;| \\ \quad\;\;\;CO\cdot CH(CH^3)\cdot CH(CH^3). \end{array}$$

Wird die Anwesenheit des ersten Anhydrides im gegenwärtigen Falle der Berechnung der ermittelten Kalihydratmenge zu Grunde gelegt, so ergiebt es sich, dass 19,67% KHO = 76,35% Esteranhydrid und 19,69% KHO = 76,43% desselben Anhydrides entsprechen. Zur Neutralisation vorhandener freier α-Methyl-β-Oxybuttersäure verblieben somit im ersten Falle 8,8% KHO = 18,49% freier Säure und beim zweiten Versuche 8,98% KHO = 18,86% derselben.

Die vorliegende Substanz bestand demnach aus einem Gemenge von Esteranhydrid und freier Säure:

In Prozenten:

	1.	2.
Esteranhydrid $C^{10}H^{18}O^5$	76,35	76,43
freier Säure $C^5H^{10}O^3$	18,49	18,86
Summa	94,84	95,29.

Das an 100 Fehlende besteht aus färbender Substanz, die auf die gewöhnliche Weise, durch Lösungsmittel und durch Herstellung von Salzen, nicht entfernt werden konnte. Das prävalierende Esteranhydrid muss aller Wahrscheinlichkeit nach die Abscheidung der α-Methyl-β-Oxybuttersäure in Gestalt der Baryum- und Kaliumsalze aus alkoholischer Lösung verhindert haben. Die von der Verseifung des Esteranhydrides verbliebene wässerige, schwefelsaures Salz enthaltende, Lösung des Kaliumsalzes wurde zur Gewinnung desselben zur Trockene verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Durch Umkrystallisation aus siedendem absoluten Alkohol schied es sich beim Erkalten einer derartigen Lösung in Blättchen aus. Zuerst im Exsiccator und nachher bei 110° getrocknet lieferte es bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3448 g der getrockneten Kaliumverbindung gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1899 g K^2SO^4 = 24,73% K.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^9KO^3$:
K = 24,73%	25,05%.

Das Vorhandensein von anderen Salzen ausser dem vorliegenden α-Methyl-β-oxybuttersaurem Kalium wurde nicht nachgewiesen. Wurde das Salz mit Schwefelsäure gemäss der Angabe von Miller destilliert, so wurde auch hier das Auftreten von Tiglinsäure, die durch den Schmelzpunkt charakterisiert wurde, dargethan.

Das Vorhandensein von Tiglinsäure in den Oxydationsprodukten des Jalapins mit Barythydrat ist demnach auf die Bildung von genannter Oxysäure, die durch blosses Erhitzen sowohl, als auch mit verdünnter Schwefelsäure Wasser abspaltet, und die zugehörige ungesättigte Säure liefert, zurückzuführen:

$$CH^3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH^3)COOH = H^2O + CH^3 \cdot CH = C(CH^3)COOH.$$

Das Vorkommen von α-Methyl-β-Oxybuttersäure muss aber das Auftreten von Methyläthylessigsäure $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH(CH^3)COOH$ bei der Zersetzung des Jalapins zum Ausgangspunkt haben.

Die Reihenfolge der Entstehung der isolierten Körper würde demnach von einem solchen Gesichtspunkte aus, Nachstehende sein:

$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH(CH^3)COOH$ wird durch Verseifen des Jalapins mit Barythydrat abgeschieden; durch überschüssig angewandtes Hydrat entsteht gleichzeitig: $CH^3 \cdot CH(OH)CH(CH^3)COOH$ die durch Erhitzen in H^2O und $CH^3 \cdot CH = C(CH^3)COOH$ zerfällt.

Den Untersuchungen von Miller¹) nach ist die Methyläthylessigsäure direkt hydroxylierbar und liefert die zugehörige Oxysäure, welche wiederum in Methylcrotonsäure und Wasser zerfällt.

Ueber die Essigsäureester des Jalapins und der Jalapinsäure.

Von N. Kromer.

(Eingegangen den 15. VI. 1901.)

Die Thatsachen, welche zur Zeit bei der Untersuchung des Jalapins ermittelt sind, erlauben die Voraussetzung, dasselbe als den d-Methyläthylessigsäureester der Jalapinsäure zu bezeichnen und in letzterer Säure eine Glukosido-Jalapinolsäure präformirt zu erblicken. Das Jalapin wäre demnach d-Methyläthylacetyl-Glukosido-Jalapinolsäureester. Sollte dieser Schluss der Wirklichkeit entsprechen, so müsste die in Wasser lösliche Glukosido-Jalapinolsäure = Jalapinsäure

---

¹) Liebig's Annalen Bd. 200, pag. 285.

durch Ueberführung in die entsprechenden Säureester unlöslich werden, amorph sein, und „Harznatur“ annehmen. Andererseits aber musste es von Interesse sein zu erfahren, in wie weit das Jalapin dem Eintritt von Säuregruppen zugänglich ist. Zu diesen Versuchen wurden die betreffenden Substanzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats im Einschlussrohre 5 Stunden lang auf 135° erhitzt und der Röhreninhalt auf dem Wasserbade bis zum völligen Entweichen des überschüssig angewandten Anhydrides in einer Porzellanschale abgedampft. Die betreffenden Rückstände wurden hierauf mit Aether ausgezogen und die Aetherlösung mit Wasser gewaschen. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem voraufgehenden Entwässern der Lösung durch Chlorcalcium hinterbliebenen Rückstände, welche, wie es bemerkt sei, durchweg amorph waren, wurden zuerst auf dem Wasserbade und alsdann bei 80—100° getrocknet. Um dieselben zu verreiben wurden die Rückstände, welche bei dieser Operation stark elektrisch wurden, mit niedrig siedendem neutral reagierenden Petroläther angefeuchtet. Das Jalapin war auf gewöhnliche Weise vorher durch Wasser und Petroläther gereinigt und die angewandte Jalapinsäure durch absoluten Aether gefällt worden.

Bevor zur Untersuchung der genannten Ester geschritten wurde, musste die Menge Alkalihydrat ermittelt werden, welche das Jalapin zu seiner Verseifung erforderte.

1. 1,7635 g Jalapin erforderten in Alkohol gelöst zur Rotfärbung bei Gegenwart von Phenolphtalein 0,4 ccm KHO (1 ccm KHO = 0,0485495 g KHO) = 1,10 % KHO. Hierauf wurden 20 ccm derselben Lauge zugegeben und 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei 12,1 ccm KHO zurücktitriert wurden (7,5 ccm KHO = 24,4 ccm H^2SO^4; verbraucht wurden 39,3 ccm H^2SO^4-Lösung). Mithin waren 7,9 ccm KHO = 0,38354105 g KHO = 21,74 % KHO zur Verseifung erforderlich gewesen.

2. 1,2283 g Jalapin wurden in vorher beschriebener Weise behandelt und verbrauchten 0,3 ccm KHO zur Rötung = 1,20 % KHO; zur Verseifung waren 5,4 ccm KHO = 21,63 % erforderlich.

Das Acetyl-Jalapin war gelb gefärbt, amorph und teilte hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften und seiner Löslichkeit die Eigenschaften des Jalapins, war jedoch spröder als dieses.

1. 2,4855 g Acetyl-Jalapin erforderten zur Aufhebung der Säuerung 0,6 ccm alkoholische KHO = 1,17 % KHO; 22,2 ccm KHO (1 ccm = 0,0485495 g KHO) wurden zur Verseifung verbraucht = 43,36 % KHO.

2. 0,8677 g derselben Verbindung erforderten zur Spaltung 8 ccm alkoholische Kalilauge (1 ccm = 0,0492056 g KHO) = 45,36 % KHO.

Gefunden KHO in Prozenten für das

	Jalapin:		Acetyl-Jalapin:	
	1.	2.	1.	2.
Zur Neutralisation:	1,10	1,20	1,17	—
Zur Verseifung des Esters:	21,74	21,63	43,36	45,36
Mittel:	21,685.		44,36.	

Dieser Mehrverbrauch des Acetyl-Jalapins von 22,675% KHO ist dem Eintritte von Acetylgruppen zuzuschreiben, welche 17,37% CH^3CO-Gruppen entsprechen.

Der Acetylester der Jalapinsäure ist zum Unterschiede von seiner Muttersubstanz in Wasser unlöslich, amorph, hellgelb gefärbt, lässt sich in seidenglänzende Fäden ausziehen und zeigt in seiner äusseren Beschaffenheit völlige Analogie mit den Convolvulaceenharzen. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte auch hier nicht beobachtet werden. Bei 105° sinterte die Substanz zusammen und wurde bei 120—125° zähflüssiger.

0,2832 g Substanz gaben nach dem Trocknen im Exsiccator beim Verbrennen:

0,175 g H^2O und 0,5535 g CO^2
6,92 % H — 53,30 % C.

1. 0,6614 g des Acetylesters erforderten in Alkohollösung zur Neutralisation der freien Säure = 0,4 ccm KHO (1 ccm = 0,0485495 g KHO) = 2,93 % KHO. Zur Verseifung wurden 6,5 ccm KHO = 47,8 % KHO gebunden.

2. 1,1113 g des Esters einer andern Darstellung verbrauchten zur Sättigung 0,6 ccm KHO-Lösung (1 ccm = 0,0492056 g KHO) = 2,76 % KHO. Zur Spaltung des Esters waren 11,4 ccm KHO = 50,47 % KHO erforderlich.

3. 0,711 g derselben Substanz erforderten zur Neutralisation 0,4 ccm KHO obiger Konzentration = 2,76 % und zur Verseifung 7,3 ccm KHO = 50,52 % KHO.

4. 0,5668 g der zu den Versuchen benutzten, durch Aether gefällten Jalapinsäure verbrauchten bei der Titration unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator 0,4 ccm alkoholischer KHO = 3,47 % KHO.

Das Jalapin, die Ester desselben und die der Jalapinsäure werden aus ihren Lösungen in wasserfreien Alkohol durch alkoholische Kalilauge nach kurzer Zeit in amorphen Flocken ausgeschieden.

Durch mässigen Wasserzusatz werden die Ausscheidungen in Lösung gebracht. Es hat den Anschein, als ob hierbei eine Verbindung der genannten Körper mit Kalihydrat eintritt, die durch Wasser zerstört wird.

Zur direkten Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde der Acetylester mit KHO in Alkohollösung verseift und der von Alkohol befreite Rückstand mit sirupförmiger Phosphorsäure solange destilliert, bis das übergehende Destillat keine saure Reaktion mehr aufwies.

0,883 g der Substanz, welche im Exsiccator getrocknet war, ergaben ein Destillat, das 18,8 ccm NaOH (1 ccm = 0,015717 g NaOH) zur Neutralisation verlangte. 1 ccm NaOH = 0,0168957 g CH^3CO = 0,31763916 g = 35,97 % CH^3CO-Gruppen.

Dieser Prozentgehalt an Acetylgruppen entspricht auf KHO bezogen = 46,84 % KHO.

Gefunden für den Acetyljalapinsäureester in Prozenten:

C = 53,30
H = 6,92.

		1.	2.	3.	4.
Zur Neutralisation	KHO	2,93	2,76	—	—
Zur Verseifung	KHO	47,8	50,47	50,52	—
	CH^3CO	—	—	—	35,97.

Die früher [1]) bei der Untersuchung des Jalapins und der Jalapinsäure erhaltenen Werte in Betracht ziehend, kann der Glukosido-Jalapinsäure = Jalapinsäure die Zusammensetzung $C^{34}H^{66}O^{20}$ erteilt werden.

Die für die Jalapinsäure experimentell gefundenen Zahlen sind in Prozenten folgende:

Gefunden:	Berechnet für $C^{34}H^{66}O^{20}$:
C = 51,54	51,38
H = 7,92	8,31.

Verbindungen von Kohlenhydraten mit den Oxysäuren sind von E. Fischer[2]) und L. Beensch[3]) dargestellt worden, die meisten derselben, welche bisher nicht krystallisierten und saure Reaktion haben, zerfallen bei der Hydrolyse in ihre Komponenten und besitzen den Charakter von Säureestern der betreffenden Kohlenhydrate.

Durch Eintritt von 10 Acetylgruppen in das Molekul der Jalapinsäure wurde ein Decaacetylester der Glukosido-Jalapinolsäure von der Zusammensetzung $C^{34}H^{56}(CH^3CO)^{10}O^{20}$ dargestellt. Diese Verbindung erfordert in Prozenten:

Gefunden:	Berechnet für $C^{34}H^{56}(CH^3CO)^{10}O^{20}$:
C = 53,30	53,37
H = 6,92	7,09
CH^3CO = 35,97	35,42.

Der Vorgang der Hydrolyse durch Mineralsäuren käme in der Weise zu stande, dass durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser die Jalapinsäure in 1 Mol. Jalapinolsäure und 3 Mol. einer Glykose zerfällt:

$$C^{34}H^{66}O^{20} + HO = C^{16}H^{32}O^8 + 3\,C^6H^{12}O^6.$$

---

[1]) Zeitschrift des Oesterreichischen Apotheker-Vereins 1895, No. 18 u. ff.; Journal für praktische Chemie N. F. 1898, Bd. 57, pag. 448 u. ff.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 26, 1893, pag. 2400.

[3]) Fischer und Beensch, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 27, 1894, pag. 2478.

Bei dieser Reaktion werden, falls der dabei auftretenden Glykose die Zusammensetzung einer Hexose zuerteilt wird, 68% gebildet. Ermittelt wurden bei der Zugrundelegung des Reduktionswertes für Traubenzucker volumetrisch 74,97%.

Das Jalapin kann als Glukosido-Jalapinolsäure angesehen werden, in welcher drei Methyläthylessigsäurereste eingetreten sind — $C^{34}H^{68}(C^5H^9O)^3O^{20}$. Eine derartige Verbindung verlangt in Prozenten:

Gefunden für das Jalapin:	Berechnet für $C^{34}H^{68}(C^5H^9O)^3O^{20}$	Berechnet für $C^{34}H^{68}(C^5H^9O)^4O^{20}$:
C = 56,69	56,21	57,34
H = 8,13	9,56	8,67
Zur Verseifung:		
KHO = 21,68	—	—
C^5H^9O = 32,9	24,37	30,08.

Das verbrauchte Kalihydrat stellt den Eintritt von 4 Methyläthylessigsäureresten in Aussicht, doch kommt der gefundene Kohlenstoffgehalt dem einen Tri-Methyläthylacetylester der Jalapinsäure nahe. Andererseits kann die gebundene Kalihydratmenge nicht allein als Maſs für die Verseifung des Jalapins dienen, da wie nachgewiesen wurde, andere Oxysäuren auftreten, hauptsächlich α-Methyl-β-Oxybuttersäure, die ihre Entstehung dem anwesenden Kalihydrat verdanken.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert das Jalapin den Pentaacetylester von der Zusammensetzung: $C^{34}H^{68}(C^5H^9O)^3(CH^3CO)^5O^{20}$. Mit Kalihydrat verseift liefert derselbe folgende Werte in Prozenten:

Gefunden:	Berechnet für $C^{34}H^{68}(C^5H^9O)^3(CH^3CO)^5O^{20}$:
KHO = 12,675	—
CH^3CO = 17,37	17,11 %.

Die Darmperistaltik anregende Wirkung der Convolvulaceenglykoside wird, wie es die Versuche von A. Scheuber[1]) wahrscheinlich gemacht haben, durch die in ihrer Konstitution vorkommende esterartige Bindung bedingt. In dem Acetyljalapin wäre somit eine drastischere Wirkung zu erwarten als es das Jalapin hervorzubringen vermag, ebenfalls wäre die Acetyljalapinsäure wirksamer als das Ausgangsprodukt.

Dieses sind Fragen, deren wissenschaftliche Begründung vom pharmakologischen Standpunkte aus für die Therapie nicht ohne Nutzen sein könnte.

---

1) A. Scheuber, Ueber die Wirkung einiger Convolvulaceenharze, Diss. Jurjew. 1894.

Notiz zur Kenntnis der Purginsäure.

Von N. Kromer.

(Eingegangen den 15. VI. 1901.)

Durch Behandeln des Convolvulins mit Basen werden nach der Untersuchung von M. Hoehnel[1]) neben Convolvulinsäure und Methyläthylessigsäure eine in Aether lösliche Säure gebildet, welcher Glykosidnatur zukommt und vom genannten Forscher als Purginsäure bezeichnet worden ist. Die Purginsäure liefert nach den Beobachtungen von Hoehnel bei der hydrolytischen Spaltung eine nicht krystallisierende Hexose und zwei Säuren von denen der einen flüssigen die Zusammensetzung der Decylensäure $C^{10}H^{18}O^{2}$, und der anderen die der Oxylaurinsäure $C^{11}H^{22}(OH)COOH$ zukommt.

Gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung der Convolvulaceenharze[2]) wurde von mir die in Aether lösliche amorphe Substanz, welche neben Convolvulinsäure im Destillationsrückstande bei dem Abscheiden der Methyläthylessigsäure durch Wasserdampf verblieb und durch Barythydrat auf Convulvolin gebildet war, erhalten. Die nähere Untersuchung dieser Säure wurde damals eingestellt, weil von anderer Seite[3]) die Untersuchung derselben in Aussicht gestellt worden war.

Die bei dem Jalapin erhaltenen Resultate liessen es wünschenswert erscheinen, die Purginsäure einer Untersuchung zu unterziehen, da mutmafslich diese Säure nach Analogie der bisher in den Spaltungsprodukten der Convolvulaceenglykoside beobachteten, in Aether löslichen Körper zu einander in naher Beziehung stehen könnten. Diese Voraussetzung hat sich in der Folge bestätigt, indem, wie es vorausgeschickt sein möge, die Purginsäure sich als ein Gemenge einer Oxyvaleriansäure mit ihrem Esteranhydrid erwiesen hat. Zu den vorstehenden Versuchen dienten 12 g einer „Purginsäure“ die 6 Jahre lang im Stöpselglase aufbewahrt worden waren.

Nach mehrmaligem Lösen der Substanz in neutralem Aether wurde beim Verdunsten des Lösungsmittels eine sirupförmige Säure erhalten, die nach mehrmonatlichem Aufbewahren im Exsiccator kein Anzeichen einer Krystallisation erkennen liess und zähflüssig wurde. Da die Versuche die Einheitlichkeit der Substanz durch Lösen in den

---

1) Arch. d. Pharm. Bd. 234, H. 9, 1896.

2) Zeitschrift des Oesterreichischen Apotheker-Vereins 1895, No. 18—25.

3) Berichte der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur 12, XII, 1894.

verschiedenen Lösungsmitteln darzuthun keine Aussicht auf Erfolg hatten, wurde die gesamte Menge des zur Verfügung stehenden Objektes mit Natriumkarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand mit heissem 95° Alkohol ausgezogen, schied nach dem Abdestillieren des grössten Teiles des angewandten Alkohols weisse, glänzende, blättchenförmige Krystalle einer Natriumverbindung aus, die einigemal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die bei der Krystallisation verbliebenen Mutterlaugen lieferten beim Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol neue Mengen des Natriumsalzes. Nicht krystallisiert hinterblieb ein amorphes gelb gefärbtes Natriumsalz, aus welchem durch Aether, nach vorherigem Ansäuern mit Schwefelsäure, die freie Säure aufgenommen wurde.

Es wurde somit die in Aether lösliche amorphe Säure in zwei Substanzen zerlegt, von denen die eine ein krystallisiertes Natriumsalz lieferte, während die andere eine amorphe Verbindung gab. Um aus dem krystallisierten Natriumsalze die freie Säure darzustellen, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure bis zum Vorwalten derselben versetzt und mit Aether einigemal ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess einen hellgelb gefärbten sirupförmigen Rückstand, der im Exsiccator aufbewahrt nicht krystallisierte, dabei aber dickflüssig wurde, stark sauer reagierte und nicht ohne Zersetzung flüchtig war.

Ein Teil der in Freiheit gesetzten Säure wurde zur Ueberführung in das Natriumsalz mit Natriumkarbonat gesättigt und nach dem Eindampfen der Lösung durch Umkrystallisation aus absoluten Alkohol gereinigt.

Die Natriumverbindung stellte weisse Blättchen dar, die bei 200° nicht schmolzen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden. Eine konzentrierte wässerige Lösung des Salzes wurde durch eine Lösung von Zinksulfat in der Kälte nicht gefällt. Beim Erhitzen trat Trübung ein, die beim Erkalten verschwand. Silbernitrat fällte weiss, der Niederschlag war in heissem Wasser löslich. Kupfersulfat rief in der Kälte keinen Niederschlag hervor, beim Kochen der Mischung schied sich ein blauer Niederschlag eines basischen Salzes aus. Mit Salzsäure gekocht trat keine Abscheidung von Kupferoxydul, als die Mischung mit Fehling'scher Lösung erhitzt wurde, auf.

0,2827 g des Natriumsalzes gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1402 g $Na^2SO^4 = 16,08\,\%$ Na.

0,2715 g derselben Verbindung lieferten 0,162 g H^2O und 0,3832 g CO^2
6,68 % H — 42,68 % C.

In Prozenten:

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^9NaO^3$:
C = 42,68	42,86
H = 6,68	6,43
Na = 16,08	16,43.

Die im Exsiccator aufbewahrte freie Säure, welche dickflüssig war, wurde zur Ermittelung etwa gebildeten Esteranhydrides in alkoholischer Lösung mit Natronlauge zuerst in der Kälte, darauf in der Siedehitze titriert.

0,3274 g der Substanz erforderte zur Neutralisation der Säuerung 6,7 ccm NaOH; nach dem Kochen der Mischung mit überschüssiger Natronlauge wurden 0,4 ccm derselben Lauge gebunden.

Demnach waren, falls die Anwesenheit des primären Esteranhydrids $C^{10}H^{18}O^5$ der Berechnung zu Grunde gelegt wird, 5,9 ccm NaOH zur Neutralisation vorhandener Oxyvaleriansäure $C^5H^{10}O^3$ verbraucht worden. Da 1 ccm Natronhydrat = 0,015717 g NaOH enthalten, so kommen diese 0,046365 g $C^5H^{10}O^3$ und 0,085657 g $C^{10}H^{18}O^5$ gleich.

Mithin enthielt die obengenannte Substanzmenge 0.273535535 g $C^5H^{10}O^3$ = 83,55% freie Säure und 0,0342628 g $C^{10}H^{18}O^5$ = 10,46 % Esteranhydrid.

Den gefundenen Daten nach konnte vorausgesetzt werden, dass die ein amorphes Natriumsalz liefernde Säure das Esteranhydrid vorstehender Oxyvaleriansäure sei. Demgemäſs wurden die Rückstände von der Krystallisation des Natronsalzes, aus denen die freie Säure durch Aether nach dem Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und der Aether abgedampft war, mit überschüssiger Natronlauge in alkoholischer Lösung 1 Stunde lang auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler gekocht und der beim Eindampfen erhaltene Rückstand mit Alkohol behandelt. Der auf ein kleines Volumen verdampfte Alkohol schied jetzt ein krystallisiertes Natriumsalz aus, das aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet, nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 16,21% Na hinterliess und alle Eigenschaften, wie Löslichkeit und Verhalten zu Metallsalzen des vorher beschriebenen Natriumsalzes aufwies. Hier sei erwähnt, dass ein Versuch, die Säure von den Nebenprodukten durch Ueberführung in die Baryumsalze zu trennen, von keinem Erfolge begleitet war. Dieser wurde in der Weise angestellt, dass die aus dem amorphen Natriumsalze freigemachte und durch Aether aufgenommene Säure mit Baryumkarbonat in der Siedehitze gesättigt wurde. Beim Eindampfen hinterblieb ein amorphes Baryumsalz, das bei längerem Aufbewahren nicht krystallisierte. Mit Fehling'scher Lösung, nach vorherigem Erhitzen mit Salzsäure gekocht, konnte keine Abscheidung von Kupferoxydul beobachtet werden. Zur

Ueberführung der Oxysäure in die entsprechende ungesättigte Verbindung wurden 4 g der Natriumverbindung mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127—130° im Einschlussrohre 6 Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Mischung wurde von freiem Jod und überschüssiger Jodwasserstoffsäure durch gefälltes metallisches Silber befreit und das Gemenge, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Wasserdämpfen solange destilliert, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr aufwies. Nach dem Neutralisieren des Destillates mit Natriumkarbonat, Eindampfen und Ausziehen der Rückstände mit Alkohol wurde das Lösungsmittel verdampft, aus den verbliebenen Natriumsalzen die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine hellgelb gefärbte, stark sauer reagierende, minzartig riechende Flüssigkeit, die beim Aufbewahren im Exsiccator zu tafelförmigen Krystallen erstarrte. Dieselben waren flüchtig und krystallisierten aus einer gesättigten Lösung in heissem Wasser in Nadeln. Die Krystalle schmolzen bei 63—64° und erstarrten bei 61,5—61°. Das Silbersalz durch Doppelzersetzung dargestellt, war ziemlich lichtbeständig und gab im Exsiccator getrocknet folgendes Resultat:

0,121 g der Ag-Verbindung hinterliessen 0,063 g Ag = 52,06 %.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^7AgO^2$:
Ag = 52,06 %	52,17 %.

Diesen Daten nach ist die Anwesenheit der Tiglinsäure unter den Reduktionsprodukten der in Aether löslichen Säure dargethan und diese ist als α-Methyl-β-Oxybuttersäure anzusehen.

Die Purginsäure **Hoehnels** wäre demnach als ein Gemenge, welches der Hauptsache nach aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure — $CH^3 \cdot CH(OH)CH \cdot (CH^3)COOH$ — gemengt mit dessen Anhydrid besteht, aufzufassen.

Ob diese Säure als primäres oder sekundäres Spaltungsprodukt des Convolvulins entsteht, möge zur Zeit dahingestellt sein. Ich neige eher zur Ansicht hin, dieselbe als sekundäres Produkt, das durch die Einwirkung von überschüssigem Barythydrat auf den d-Methyläthylessigsäurerest¹) entstanden ist, aufzufassen.

---

¹) **Marckwald**, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 32, pag. 1089, Jahrg. 1899; **Taverne**, Recueil des travaux chimiques des Pays Bas Bd. 19, pag. 107; auch **Votoček** über Rhodeose, Böhm. Ztschr. f. Zuckerindustrie 1901, 25, pag. 297.

Ueber das Vorkommen von Saccharose in den Früchten von Paris quadrifolia L.

Von N. Kromer.

(Eingegangen den 15. VI. 1901.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Früchte dieser Pflanze, welche der Gattung der Smilacineae angehört und beim Volke als Einbeere, Parisbeere, Wolfsbeere, Steinbeere, Schweinsauge, Gutblätterkraut, Venusspiegel, Vierblatt bekannt ist, wurde meine Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass der aus den getrockneten, feingepulverten mittelst Petroläther entfetteten Früchten durch Perkolation mit heissem 96° Alkohol bereitete Auszug beim Abdampfen des grössten Teiles des angewandten Lösungsmittels bis zur Sirupkonsistenz nach einiger Zeit gut ausgebildete Krystalle absetzte, die in Wasser leicht löslich waren und sich durch einen süssen Geschmack auszeichneten. Zur Entfernung des den Krystallen hartnäckig anhaftenden Farbstoffes wurden dieselben in Wasser gelöst und mit geglühter Tierkohle entfärbt. Die wässerige Flüssigkeit lieferte beim vorsichtigen Abdampfen einen farblosen Rückstand, der nach kurzer Zeit zu monoklinen Krystallen erstarrte.

Auf dem Platinbleche verbrannten dieselben ohne Rückstand und verbreiteten einen Karamelgeruch; Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert, nach der Hydrolyse mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure trat augenblicklich Abscheidung von Kupferoxydul ein. Die Substanz ist krystallwasserfrei.

0,2955 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4556 g CO^2 und 0,1788 g H^2O = 42,04 % C und 6,77 % H.

Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{22}O^{11}$:
C = 42,04 %	42,08 %
H = 6,77 „	6,49 „

Zur Ermittelung des optischen Verhaltens wurden sowohl der bei 100° als auch der im Exsiccator getrocknete Zucker im Jellet-Coren'schen Halbschattenapparate untersucht.

1. 1,3422 g der bei 100° getrockneten Verbindung, welche in 11,1366 g Wasser gelöst waren, lenkten im 1 dcm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 7° 28′ = 7,466° nach rechts ab.

Das spezifische Gewicht der Lösung betrug bei 15° 1,04379 und der Prozentgehalt an aktiver Substanz 10,75. Somit für $(\alpha)_D = +66,53°$.

2. 1,231 g der im Exsiccator getrockneten Substanz, welche in 11,1495 g Wasser gelöst waren, lenkten die Polarisationsebene um 6° 52,5′ = 6,875° nach rechts ab.

Der Prozentgehalt der Lösung an Substanz war demnach 9,94 und das spezifische Gewicht betrug bei 15° 1,03944. Mithin $(\alpha)_D = + 66{,}54^{\circ}$.

Nach 15 Min. langer Inversion dieser Lösung mit $^1/_2$ ccm konz. Salzsäure bei einer Temperatur von nicht höher als 70° schlug die Drehung nach 2° 55′ nach links um. Der Prozentgehalt der Lösung an ursprünglicher Substanz war 9,62 und das spezifische Gewicht bei 15° = 1,0536. Demnach für $(\alpha)_D = - 28{,}77^{\circ}$. Oder es wurden für 100° Rechtsdrehung 43,23° Linksdrehung ermittelt.

Diese Daten mögen genügen um den in den Früchten vorkommenden Zucker als Saccharose anzusprechen.

Anhangsweise mögen hier einige charakteristische Eigenschaften des in den Parisfrüchten vorkommenden Farbstoffes mitgeteilt sein. Dass diese Substanz für den forensischen Nachweis dieser giftigen Früchte von nicht untergeordneter Bedeutung ist, ist von Prof. Belohoubek 1) nachgewiesen und auf dem XII. internationalen Kongress für Medizin, welcher im August 1897 in Moskau tagte, als Gegenstand eines Vortrages in der Section IV c. gewesen. Die Charakterisirung des Fruchtsaftes gelang nur auf mikroskopisch-pharmakognostischem, niemals auf chemischem Wege.

Der alkoholische Auszug der zuvor durch Petroläther entfetteten Früchte ist lebhaft rot gefärbt und liess mit dem Zeiss'schen mikrospektroskopischen Okular untersucht, in dicker Schicht eine teilweise Absorption in Rot, eine vollständige in Grün und Violett erkennen. In dünner Schicht trat ein Streifen in Rot hervor. Die Na-Linie auf 60 m-μ eingestellte Absorption 60 — 62,5 m-μ. Auf Zusatz von Ammoniak ging die Färbung der Flüssigkeit in Blau über und zeigte ein sehr charakteristisches scharf begrenztes Absorptionsband in Rot 64—67 m-μ. Wurde der alkoholische Auszug mit Salzsäure versetzt, so trat ein lebhaftes Rot auf, das in dicker Schicht in Grün ein Band von 50—60 m-μ, in dünner Schicht eine Absorption von 59—53 m-μ zeigte. Eisenoxydulsulfat färbte die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung blau; die Mischung liess keine scharf begrenzte Absorptionslinien nachweisen; auf Salzsäurezusatz trat Rotfärbung auf. Eisenchlorid färbte die wässerige Lösung des Farbstoffes rotviolett, dann schnell gelb werdend, auf Zugabe von Ferrosulfat wurde die Mischung bläulich. Kaliumkarbonat, Ammoniumkarbonat färben die Substanz rotviolett, Essigsäure stellte die rote Nüance wieder her; Thonerde

---

1) Aus Jahresbericht für Pharmazie, 32. Jahrg., 1897, pag. 136.

und basisches Bleiacetat fällen den Farbstoff blau. Wolle wird durch den Farbstoff nicht verändert.

Das aus den Samen durch Petroläther extrahierte fette Oel war grün gefärbt und bestand aus den Glykosiden der Fettsäuren. Die Quantität derselben betrug 17,16 %.

Kasan im Mai 1901.

Bei der Ausführung vorliegender Versuche wurde mir das selten liebenswürdige Entgegenkommen des Herrn Prof. Alex. Saytzeff zu teil, welcher mir sein Laboratorium zur Verfügung stellte. Ich nehme daher die Gelegenheit wahr, genanntem Herrn an dieser Stelle dafür meinen Dank auszusprechen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

142. Ueber Papaveraceen-Alkaloide.

(VII. Mitteilung.)[1]

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 1. VI. 1901.)

Die Untersuchungen über die Papaveraceen-Alkaloide, welche ich vor Jahren in Gemeinschaft mit den Herren A. Henschke[2]), F. Selle[3]), W. Danckwortt[4]), G. Koenig[5]), W. Tietz[6]) und W. Goehlich[7]) ausführte, haben durch den Umstand eine längere Unterbrechung erfahren, dass das erforderliche Rohmaterial nicht in ausreichender Menge zu beschaffen war. Diese Schwierigkeit ist erst durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. Arthur Meyer beseitigt worden, welcher zu wiederholten Malen veranlasste, dass im hiesigen botanischen Garten grössere Mengen von *Eschscholtzia californica* und von *Glaucium luteum* kultiviert wurden. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Arthur Meyer auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank für die Förderung auszusprechen, welche er hierdurch unseren Arbeiten hat zu teil werden lassen.

---

[1]) Dieses Archiv 1888, 1890, 1893.

[2]) Ibidem 1888, 624.

[3]) Ibidem 1890, 96 und 441.

[4]) Ibidem 1890, 572.

[5]) Ibidem 1893, 145.

[6]) Ibidem 1893, 145.

[7]) Ibidem 1893, 235.

Ausser den bisher kaum bekannten Eschscholtzia- und Glaucium-Alkaloiden, haben in der Zwischenzeit auch die Chelidonium- und Sanguinaria-Basen von neuem den Gegenstand der Untersuchung gebildet, um einige Lücken, welche in den früheren Arbeiten noch enthalten waren, nach Möglichkeit auszufüllen. Diese Untersuchungen wurden zum Teil von den Herren A. Tyrer¹), M. Wintgen²) und R. Fischer³), zum Teil von mir selbst ausgeführt.

I. Chelidonium majus (Wurzel).

Die Arbeiten, welche ich gemeinsam mit den Herren A. Henschke, F. Selle und G. Koenig (l. c.) über die Alkaloide der Chelidoniumwurzel ausführte, hatte in dieser Droge die Gegenwart von

Chelidonin,
α-Homochelidonin,
β-Homochelidonin,
Chelerythrin und
Protopin

dargethan. Ob in der Chelidoniumwurzel auch Sanguinarin vorkommt wie es den Anschein hatte, musste aus Mangel an Material dahingestellt bleiben. Es ist mir jedoch jetzt gelungen, auch diese Frage, und zwar im positiven Sinne zu entscheiden. Als ein weiteres Alkaloid ist der Reihe der Chelidonium-Basen noch das zu dem β-Homochelidonin in direkter Beziehung stehende γ-Homochelidonin einzufügen.

a. Chelidonin: $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$.

Die Konstitution dieses Alkaloides hat bisher nur insofern noch eine weitere Aufklärung erfahren, als durch das Verhalten desselben gegen Esssigsäure- und Benzoësäure-Anhydrid das Vorhandensein einer OH-Gruppe, deren Wasserstoffatom durch Acidyl ersetzbar ist, konstatiert wurde. Ob das Chelidonin ausser dieser OH-Gruppe auch noch eine CO-Gruppe enthält, wie es nach den Untersuchungen von A. Tyrer (l. c.) den Anschein hat, ist zur Zeit noch unentschieden. Es sollen die bezüglichen Untersuchungen jedoch fortgesetzt werden, sobald Chelidonin wieder in grösserer Menge vorliegt.

Der Charakter des Chelidonins als tertiäre Base war bereits durch die Versuche von Henschke (l. c.) festgestellt. Herr Professor Herzig in Wien hat dann weiter an Chelidonin hiesiger Provenienz ermittelt, dass das Stickstoffatom in diesem Alkaloide als $N \cdot CH^3$-Gruppe enthalten ist, eine Beobachtung, welche indirekt durch das Verhalten

---

¹) Apoth.-Ztg. 1897, 442.

²) Dissertation Marburg 1898.

³) Dissertation Marburg 1900.

des Chelidonins gegen Wasserstoffsuperoxyd eine Bestätigung gefunden hat (siehe die nachstehende Abhandlung von M. Wintgen).

b. Chelerythrin: $C^{20}H^{17}NO^4$.

Die von M. Wintgen aus Rückständen von der Chelidonindarstellung isolierte Chelerythrin stimmte in seinen Eigenschaften mit der Base überein, welche früher von G. Koenig aus *Chelidonium majus* und von W. Tietz aus *Sanguinaria canadensis* gewonnen wurde. Mit der weiteren Untersuchung dieses interessanten Alkaloides hat sich Herr R. Fischer (siehe unten) beschäftigt, jedoch haben sich letztere Versuche, in Rücksicht auf die Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Base, auch nur innerhalb enger Grenzen bewegt.

c. Sanguinarin: $C^{19}H^{15}NO^4$.

Wie bereits erwähnt, war das Vorhandensein von Sanguinarin in der Wurzel von *Chelidonium majus* bisher nicht mit Sicherheit konstatiert, obschon das Auftreten kleiner Mengen von intensiv rot gefärbten Salzen, welches bereits von F. Selle und G. Koenig (l. c.) und in neuerer Zeit von M. Wintgen (siehe unten) beobachtet wurde, mit Wahrscheinlichkeit darauf hinwies. Die Versuche, diese Base in reinem Zustande zu isolieren, scheiterten bisher an dem Umstande, dass dieselbe in der Chelidoniumwurzel nur in sehr geringer Menge enthalten ist, so dass selbst die aus dem Fabrikbetriebe (E. Merck, Darmstadt) stammenden, relativ beträchtlichen Chelidoninrückstände, die ich wiederholt verarbeiten liess, nur ein zur weiteren Untersuchung unzureichendes Material lieferten. Die Reindarstellung des Chelidonium-Sanguinarins wurde ferner noch dadurch erschwert, dass die exakte Trennung dieses Alkaloids von dem Chelerythrin, wenn nicht grössere Mengen dieser Basen vorliegen, eine ausserordentlich schwierige ist. Nach verschiedenen nutzlosen Versuchen ist mir die Isolierung des Sanguinarins in diesem Falle in folgender Weise gelungen:

Die Rückstände, welche sich bei der Darstellung der Chelidonium-Alkaloide im Laufe der Jahre, nach Abscheidung des Chelidonins, Protopins, Homochelidonins und der Hauptmenge des Chelerythrins als braune, harzartige Massen angesammelt hatten, wurden zunächst wiederholt mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und die in Lösung gegangenen Basen alsdann aus diesen tiefrot gefärbten Auszügen mit Ammoniak gefällt. Der auf diese Weise erhaltene grauweisse Niederschlag wurde hierauf gesammelt, ausgewaschen, mit Essigäther aufgenommen und die hierbei erzielte Lösung mit essigsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Letztere Flüssigkeiten habe ich dann bei mässiger Wärme etwas eingedampft und die darin gelösten Basen durch Rhodankalium als Rhodanide abgeschieden. Dieselben habe ich hierauf abgesogen, in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung nach Zusatz von wenig Rhodankalium der Krystallisation bezw. der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultierten hierbei lange, tiefrot gefärbte Nadeln von Sanguinarinrhodanid, wogegen das leichter lösliche, gelb gefärbte Chelerythrinrhodanid, wie entsprechende Vorversuche gelehrt hatten, im wesentlichen in der Mutterlauge verblieb. Durch nochmalige Umkrystallisation unter den gleichen Bedingungen erzielte ich ein durchaus einheitlich aussehendes Präparat, aus welchem ich daher die freie Base abschied und aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol zweimal umkrystallisierte. Auf diese Weise erzielte ich schliesslich farblose, zu Büscheln gruppierte Nadeln, die entsprechend den früheren Beobachtungen, bei 211—213° C. schmolzen. Auch in dem sonstigen Verhalten stimmte diese Base mit den Sanguinarin anderer Provenienz überein.

Bei 100° verlor das Alkaloid nichts an Gewicht.

0,144 g lieferten 0,372 g CO^2 und 0,0674 g H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $2(C^{19}H^{15}NO^4) + C^2H^5 \cdot OH$:
C 70,45	70,78
H 5,20	5,05.

Die Zusammensetzung des Sanguinarins ist je nach den Versuchsbedingungen, unter denen es zur Krystallisation gelangte, verschieden gefunden werden. So fand G. Koenig Daten, welche mit der Formel $2C^{19}H^{15}NO^4 + H^2O$ im Einklang standen; W. Tietz erhielt dagegen Werte, die zu der Formel $C^{19}H^{15}NO^4 + H^2O$ führten; R. Fischer endlich ermittelte für das bei 211° C. schmelzende, aus Sanguinariawurzel dargestellte Sanguinarin die Formel $2C^{19}H^{15}NO^4 + C^2H^5 \cdot OH$.

Platindoppelsalz. Rotgelbes Pulver.

0,165 g der bei 100° getrockneten Verbindung enthielten 0,030 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{19}H^{15}NO^4, HCl)^2PtCl^4$
Pt 18,18	18,08.

d. Protopin: $C^{20}H^{19}NO^5$

Für das aus Opium dargestellte Protopin ist von O. Hesse[1]) die Formel $C^{20}H^{19}NO^5$ aufgestellt worden. Das Gleiche ist der Fall bei dem von Eykman[2]) aus der Wurzel von *Macleya cordata* isolierten Macleyin, einer Base, für welche ich bereits früher angab, dass sie wohl identisch mit dem Protopin sein dürfte. Die Analysen, welche F. Selle und G. Koenig von einem aus Chelidoniumwurzel isolierten, und G. Koenig und W. Tietz von einem aus Sanguinariawurzel dargestellten, in den Eigenschaften und in den Reaktionen durchaus mit dem Hesse'schen Protopin und dem Eykman'schen Macleyin übereinstimmenden Alkaloide ausführten, liessen die Wahl zwischen den Formeln $C^{20}H^{19}NO^{5}$ und $C^{20}H^{17}NO^{5}$:

---

[1]) Liebig's Annal. Sppl. 8, 318.

[2]) Tokio Daiguka X.

F. Selle fand:

C	67,79	67,78	68,24	68,61	68,48	68,75
H	5,36	5,28	5,26	5,10	5,29	5,07
N	4,00	—	—	—	—	—

	G. Koenig fand:					W. Tietz fand:	
C	67,75	67,92	68,58	68,24	68,36	68,0	68,58
H	5,16	5,23	5,34	5,16	5,34.	5,15	4,87.

	Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^{5}$:	$C^{20}H^{17}NO^{5}$:
C	67,98	68,37
H	5,38.	4,84.

Ich bin später demselben Alkaloide auch in anderen Pflanzen aus der Familie der Papaveraceen begegnet, so dass meine Aufmerksamkeit von neuem darauf gelenkt wurde. Da ich nach den Eigenschaften dieser, nach ihrer Abstammung vorläufig als Chelidonium-, Sanguinaria-Protopin etc. unterschiedenen Basen, an einer Identität mit dem Opium-Protopin kaum zweifeln konnte, schien es mir in erster Linie angezeigt zu sein, die kleinen Differenzen, welche in obigen analytischen Daten obwalten, aufzuklären und hierdurch die Elementarzusammensetzung dieser Alkaloide sicher zustellen. Es hat sich hierbei zunächst herausgestellt, dass an der Reinheit des zu obigen Analysen verwendeten Materiales nicht zu zweifeln ist; die analytischen Differenzen mussten daher eine andere Ursache haben. Als solche ergab sich bei der weiteren Prüfung die schwierige Verbrennbarkeit dieser Basen, bezw. die unverhältnismässig lange Zeit, welche infolge dessen die in der gewöhnlichen Weise im Schiffchen ausgeführten Elementaranalysen in Anspruch nahmen. Herr Prof. Dr. P. Fritsch, welcher für die Analyse derartiger Körper ein vortreffliches Verfahren, die Verbrennung auf nassem Wege [1], ausgearbeitet hat, hatte die Güte, auch den Protopinen seine Aufmerksamkeit zuzuwenden. Da es bei den Analysen dieser Alkaloide sowohl auf den Gehalt an Kohlenstoff, als auch auf den an Wasserstoff ankam, so modifizierte Professor Fritsch das bisher benutzte Verfahren der Elementaranalyse in der nachstehenden Weise [2] und beseitigte durch diese, später auch bei vielen anderen Alkaloiden erprobte Methode, welche ein rasches

---

[1] Liebig's Annal. 294, 79.

[2] Bei einer Länge des Verbrennungsofens von 82 cm wird das Verbrennungsrohr 90 cm lang geschnitten, so dass dasselbe 4 cm auf jeder Seite über den Ofen hinausragt. Das Rohr wird dann zunächst in der gewöhnlichen Weise beschickt, d. h., dass man vor der 36 cm langen Schicht aus gekörntem Kupferoxyd, die zu beiden Seiten durch einen Stopfen aus Kupferdrahtnetz zusammengehalten wird, Raum für die etwa 12 cm lange reduzierte Kupferspirale lässt. Hinter diese Schicht von gekörntem Kupferoxyd bringt man alsdann eine 9 cm lange Schicht von Kupferoxyd, welches zuvor im Mörser

Verbrennen ermöglicht, die Fehlerquellen, mit denen die früheren Analysen behaftet waren. Nach dem Fritsch'schen Verfahren ergaben sich folgende Daten:

1. 0,2247 g lieferten 0,5574 g CO^2 und 0,1144 g H^2O.
2. 0,1465 „ „ 0,3650 „ „ „ 0,0772 „ „

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5$:	$C^{20}H^{17}NO^5$:
C	67,67	67,96	67,96	68,37
H	5,70	5,90	5,38	4,84.

Diese Werte würden mit der Formel $C^{20}H^{19}NO^5$ besser im Einklang stehen, als mit dem Ausdruck $C^{20}H^{17}NO^5$.

Zu den gleichen Resultaten führen die Analysen, welche M. Wintgen zum Teil auf trockenem, zum Teil auf nassem Wege, je nach dem Verfahren von P. Fritsch, von Chelidonium-Protopin ausführte:

	Gefunden:				
C	67,97	67,75	67,84	67,95	68,04
H	5,43	—	5,46	—	5,58
N	—	4,31	—	3,91	—

(Fortsetzung folgt.)

---

nicht allzufein zerrieben ist; gefälltes Kupferoxyd ist hierzu nicht verwendbar, da hiermit beim Erhitzen plötzliche Verbrennung unter Verpuffung stattfindet.

Das derartig beschickte Verbrennungsrohr wird hierauf in einem vollständig trockenem Luftstrome (vor dem Verbrennungsrohre ist noch ein Chlorcalciumrohr, welches in ersteres mit einem Stopfen eingepasst ist, einzuschalten) ausgeglüht und gegen Ende des Ausglühens auch an der anderen Seite mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen.

Da häufig das zerriebene Kupferoxyd, namentlich bei starkem Erhitzen, zusammenballt, so empfiehlt es sich, wenn das Rohr noch genügend heiss ist, dasselbe mittelst eines Kupferdrahtes zu lockern und dann, nachdem das Chlorcalciumrohr wieder angesetzt ist, im Luftstrome erkalten zu lassen.

Die zu analysierende Substanz wird in einem dünnwandigen Glasrohre von etwa 7—8 mm äusserem Durchmesser und etwa 8 cm Länge abgewogen. Dieses Wägeröhrchen wird alsdann auf der einen Seite in eine kleine federnde Messinghülse eingeklemmt, deren andere Seite einen etwa 30 cm langen und 7—8 mm dicken Glasstab trägt.

Nach dem vollständigen Erkalten des Verbrennungsrohres nimmt man das am hinteren Ende desselben befindliche Chlorcalciumrohr ab, führt mit Hilfe des Glasstabes das Wägeröhrchen rasch in das wagerecht gehaltene Verbrennungsrohr (bis etwa 5 cm vor dem zerriebenen Kupferoxyd) ein, stellt jetzt das Verbrennungsrohr senkrecht, fasse dieses und den Glasstab mit der einen Hand und klopfe nun an das herausragende Ende des Glasstabes. Dann neigt man das Verbrennungsrohr wieder wagerecht, zieht den Glasstab heraus und verschliesst das Verbrennungsrohr sofort wieder durch das Chlorcalciumrohr. Durch Bewegen des Verbrennungsrohres und Klopfen an demselben erfolgt die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd und ist hierauf die Verbrennung in der üblichen Weise im Luft- und Sauerstoffstrome auszuführen. Die Menge der zur Analyse angewendeten Substanz ergiebt sich durch Rückwägung des Wägegläschens.

Zweckmässig ist es, dem Verbrennungsofen vorn (an der Seite, an welcher sich die Absorptionsapparate befinden) 1—2 cm höher zu stellen als hinten. P. Fritsch.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem Sanguinaria-, Eschscholtzia- und Glaucium-Protopin, welche von R. Fischer in entsprechender Weise analysiert wurden:

	Eschscholtzia-P.	Sanguinaria-P.		Glaucium-P.
C	67,84	68,28	68,10	67,98
H	5,58	5,57	5,46	5,38
N	—	—	—	3,96.

Aus diesen Daten geht hervor, dass das Protopin der Chelidoniumwurzel, der Sanguinariawurzel, der *Eschscholtzia californica* und des *Glaucium luteum* in ihrer Zusammensetzung je durch die von O. Hesse für das Opium-Protopin aufgestellte und bereits von F. Selle für Chelidonium-Protopin acceptierte Formel $C^{20}H^{19}NO^{5}$ zum Ausdruck kommen. Die gleiche Formel ist in der jüngsten Zeit auch von Hopfgartner[1]) und von Murill und Schlotterbeck[2]) für das Protopin aus *Macleya cordata* aufgestellt und hierdurch die von mir vermutete Identität des Eykman'schen Macleyin mit Protopin bestätigt worden.

Ich habe schon früher hervorgehoben, dass das Protopin von den zahlreichen Opiumalkaloiden das einzige ist, welches bisher auch in anderen Pflanzen aus der Familie der Papaveraceen aufgefunden ist. Nach meinen bisherigen Erfahrungen gewinnt es sogar den Anschein, als ob das Protopin als ein typisches Papaveraceen-Alkaloid, bezw. als das Leitalkaloid dieser Pflanzenfamilie, anzusprechen ist. Wir fanden dasselbe in

Chelidonium majus,
Stylophoron diphyllum,
Sanguinaria canadensis, } Papaveraceae.
Eschscholtzia californica,
Glaucium luteum,

Ausserdem ist das Vorkommen von Protopin noch in folgenden Papaveraceen konstatiert:

Papaver somniferum (O. Hesse),
Macleya cordata (Hopfgartner, Schlotterbeck),
Bocconia frutescens (Battandier).

Auch in Pflanzen, welche den Papaveraceen nahestehen, kommt Protopin vor. So wurde vor kurzem im hiesigen Laboratorium von Herrn P. Trowbridge Protopin aus *Fumaria officinalis* isoliert und mit dem „Fumarin" identifiziert, welches Peschier, Hannon, Preuss, Reichwald und andere aus dieser Pflanze dargestellt haben. Ob ausser Protopin in dem Erdrauch noch andere Alkaloide vorkommen, mag zunächst dahingestellt bleiben. Auch in *Adlumia cirrhosa*, einer amerikanischen Fumariacee, ist nach Schlotterbeck[1]) Protopin enthalten. Das von Battandier[2]) auf Grund weniger qualitativer Reaktionen als „Fumarin“ bezeichnete Alkaloid aus *Glaucium corniculatum* dürfte sich bei genauerer Prüfung wohl auch nur als Protopin ergeben. Aehnlich wird es sich auch mit dem „Fumarin“ verhalten, welches nach demselben Autor in *Petrocapnos*, *Platycapnos*, *Sarcocapnos*, *Ceratocapnos*, *Corydalis* (Kraut) und *Diclytra* vorzukommen scheint[3]). Dasselbe dürfte der Fall sein bei dem „Argonin“ der Blätter und Samen von *Argemone mexicana*, welches von Charbonier und von Peckolt[4]) für Morphin gehalten wurde. Bei diesen Untersuchungen fehlen bisher die analytischen Daten; die von Battandier, Charbonier etc. angegebenen qualitativen Reaktionen sind nur von geringer Bedeutung.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 1898, 183.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, 2802.

Auffallend ist es, dass unter den zahlreichen Alkaloiden, welche bisher aus den Knollen von *Corydalis cava*, einer den Papaveraceen und Fumariaceen nahestehenden Pflanze, isoliert wurden, keine mit dem Protopin identifiziert werden konnte.

Die Identität des von mir und meinen Schülern aus *Chelidonium majus*, *Stylophoron diphyllum*, *Sanguinaria canadensis*, *Eschscholtzia californica*, *Glaucium luteum* und *Fumaria officinalis* isolierten Protopins mit dem Protopin aus Opium ergiebt sich durch die vollkommene Uebereinstimmung dieser Basen in den Schmelzpunkten (207° C.), in der charakteristischen Art der Ausscheidung derselben aus Lösungsmitteln und in den Reaktionen, wie ein direkter Vergleich lehrte. Herr Dr. Schwantke, Assistent am mineralogischen Institut Marburg, hatte die Güte, das Protopin aus Opium, sowie die aus den genannten Pflanzen isolierten Protopine einer vergleichenden krystallographischen Prüfung zu unterziehen und die Identität derselben, sowohl in der Krystallform, als auch in dem optischen Verhalten zu konstatieren.

Ich lasse die das Chelidonium-Protopin betreffenden Mitteilungen des Herrn Dr. Schwantke hier folgen:

Protopin: Krystallform monoklin.

$a : b : c = 0{,}8992 : 1 : ?;\ \beta = 57^\circ 19'$.

Zur Untersuchung gelangten kleine, farblose, nach drei Richtungen ziemlich gleichmässig ausgebildete Krystalle von 1—1,25 mm Durchmesser. Dieselben zeigten ein Prisma [m = (110)] mit einem stumpfen Winkel von 105¼°. Die Flächen gut glänzend aber in der Regel parallel der Vertikalen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, 2799.

[2]) Compt. rend. 114, 1122.

[3]) Ibidem.

[4]) Pharm. Centrh. 1898, 849.

schwach gewölbt und zum Teil gestreift. Am freien Ende trat eine zu beiden vorderen Prismenflächen in gleiche Winkel von 115½° geneigte, gut glänzende Endfläche [c = (001)] auf. Die parallele Gegenfläche war in einzelnen Fällen am anderen Ende vorhanden, an dem einen Krystall in Kombination mit einer matten (wie geätzten) schwach schimmernden Fläche, die einem positiven Hemiderma entsprechen würde. Häufiger zeigte sich eine schief liegende Fläche (entsprechend der einen Fläche einer Hemipyramide), wodurch die Krystalle an den beiden Enden eine verschiedene Ausbildung zeigen.

Die optischen Verhältnisse entsprachen der oben gewählten monoklinen Aufstellung, indem die Auslöschung auf der Basis parallel der b-Axe erfolgte und auf den beiden vorderen Prismenflächen zur vorderen Kante (der Symmetrieebene) symmetrisch um je einen Winkel von ca. 30° geneigt war.

e) β- und γ-Homochelidonin: $C^{21}H^{23}NO^{4}$.

Zu den charakteristischen Alkaloiden der Pflanzen aus der Familie der Papaveraceen zählt neben dem Protopin das verhältnismässig leicht zu isolierende β-Homochelidonin, dessen Vorkommen ich bisher in der Chelidoniumwurzel, in der Sanguinariawurzel und in *Eschscholtzia californica* konstatieren konnte. In der jüngsten Zeit ist β-Homochelidonin von Hopfgartner und von Schlotterbeck und Murill (l. c.) auch in *Macleya cordata* aufgefunden worden, wogegen es uns bisher nicht gelungen ist, diese Base aus *Glaucium luteum* zu isolieren.

Nach den analytischen Daten, welche F. Selle, G. Koenig und W. Tietz (l. c.) bei der Untersuchung des β-Homochelidonins erzielten:

	Selle				Koenig	
C	68,45	68,34	68,35	—	68,32	—
H	5,70	6,10	6,02	—	5,99	—
N	—	—	—	3,88	—	3,88

glaubte ich für dieses Alkaloid die Formel $C^{21}H^{21}NO^{4}$ ableiten zu sollen, welche verlangt:

C	68,66
H	5,72
N	3,81.

Im Jahre 1897 teilte mir jedoch Herr Dr. Hopfgartner mit, dass es ihm gelungen sei, aus *Macleya cordata* ein Alkaloid zu isolieren, welches in seinen Eigenschaften mit dem β-Homochelidonin übereinstimmte, aber bei der Analyse einen Gehalt von 23 Atomen Wasserstoff ergeben habe. Im Verfolg dieser Mitteilung habe ich das in meinem Besitz befindliche β-Homochelidonin, welches sich ähnlich wie das Protopin durch schwere Verbrennlichkeit bei der Elementaranalyse auszeichnet, einer erneuten Prüfung unterzogen, in der Annahme, dass die kleine Differenz in den analytischen Daten durch die von Selle, Koenig und Tietz angewendete Methode bedingt sein könnte. Herr Professor Fritsch hatte die Güte, daher auch das β-Homochelidonin der Chelidoniumwurzel sowohl auf nassem Wege, als auch nach dem oben skizzierten Verfahren zu analysieren, wobei er zu folgenden Resultaten gelangte:

1. 0,2413 g gaben 0,6036 g CO^2 und 0,1411 g H^2O.
2. 0,2208 „ „ 0,5517 „ „ „ 0,131 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{21}H^{23}NO^4$:
C	68,23	68,16	68,29
H	6,54	6,64	6,23.

Diese Daten haben eine Bestätigung gefunden durch die Analysen, welche **M. Wintgen** und **R. Fischer** von β-Homochelidonin verschiedener Provenienz unter obigen Bedingungen ausführten;

	Chelidonium (Wintgen)				
C	68,11	68,16	68,45	68.54	68.55
H	6,94	6,88	6,87	6.88	6,57
N	—	—	—	—	3,97

	Sanguinaria (Fischer)		Eschscholtzia (Fischer)
C	68.23	68,37	68,44
H	6,35	6,41	6,42
N	—	—	—

Ein Vergleich der analytischen Werte, welche früher und jetzt bei der Untersuchung des β-Homochelidonins hier gewonnen wurden, lehrt, wie schwierig es unter Umständen ist, daraus direkt eine Entscheidung über einen Mehr- oder Mindergehalt an 2 Atomen Wasserstoff zu treffen. Nach den Analysen, welche Herr Professor **Fritsch** und Herr **R. Fischer** nach dem auf S. 399 angegebenen Verfahren ausführten, glaube ich jedoch die Formel $C^{21}H^{23}NO^4$, vorbehaltlich eines weiteren Studiums der Abbauprodukte dieser Base, als die wahrscheinlichere, bezeichnen zu sollen.

Acceptiert man für das β-Homochelidonin die Formel $C^{21}H^{23}NO^4$, so muss man auch dem γ-Homochelidonin die gleiche Formel zuerteilen, da das bei 159—160° C. schmelzende β-Homochelidonin direkt in das bei 169° C. schmelzende γ-Homochelidonin und umgekehrt γ-Homochelidonin in β-Homochelidonin verwandelt werden kann. Die Untersuchungen von **M. Wintgen** und von **R. Fischer** haben gelehrt, dass diese gegenseitige Umwandlung durch geeignete Fällungs- und Lösungsmittel leicht bewirkt werden kann. Auch durch Schmelzen lässt sich das kein Lösungsmittel bindende β-Homochelidonin (Schmelp. 159° C.) in das bei 169° C. sich verflüssigende, gewöhnlich Lösungsmittel (Alkohol, Essigäther) bindende γ-Homochelidonin überführen.

Es kann sich somit bei dem β- und γ-Homochelidonin nicht um eigentlich strukturisomere Alkaloide, sondern wohl mehr um physikalisch isomere Basen handeln. Eine Identität beider Alkaloide scheint jedoch ausgeschlossen zu sein, da sie häufig aus ein und demselben Lösungsmittel neben einander auskrystallisieren.

Die Bezeichnung β- und γ-Homochelidonin, welche für diese Basen auf Grund der früher angenommenen Formel $C^{21}H^{21}NO^{4}$ gewählt worden war, würde nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen in Dihydrohomochelidonin zu verwandeln sein. Aus Zweckmässigkeitsgründen mag jedoch die einmal eingebürgerte Bezeichnung β- und γ-Homochelidonin so lange beibehalten werden, bis durch weitere Untersuchungen ein tieferer Einblick in die Konstitution dieser Alkaloide gewonnen ist.

d) α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^{4}$.

Die Beobachtungen, welche an dem β- und γ-Homochelidonin gemacht worden waren, liessen es wünschenswert erscheinen, auch das α-Homochelidonin, für welches von F. Selle (l. c.) ebenfalls die Formel $C^{21}H^{21}NO^{4}$ aufgestellt worden war, einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Ich habe daher diese Base aus Rückständen von der Chelidonindarstellung, im wesentlichen nach den Angaben von Selle, abermals dargestellt und sie durch langsames Verdunsten ihrer Lösung in Essigäther in grosse, farblose, rhombische Krystalle übergeführt. Der Schmelzpunkt dieses Alkaloids wurde, in Uebereinstimmung mit Selle, bei 181—182° C. gefunden.

Die Analysen, welche Herr Professor Fritsch und Herr Dr. Ziegenbein die Güte hatten, von diesem α-Homochelidonin, unter Anwendung des auf S. 399 angegebenen Verfahrens, auszuführen, ergaben folgende Daten:

1. 0,1591 g gaben auf nassem Wege 0,402 g CO^{2}; das gebildete Ammoniak erforderte 4,24 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Salzsäure.

2. 0.1919 g gaben 0,4812 g CO^{2} und 0,1078 g $H^{2}O$.
3. 0,2205 „ „ 0,5572 „ „ „ 0,1290 „ „
4. 0,2153 „ „ 0,5414 „ „ „ 0,1195 „ „
5. 0,2274 „ „ 0,5707 „ „ „ 0,1292 „ „

	Gefunden:					Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	5.	$C^{21}H^{21}NO^{4}$	$C^{21}H^{23}NO^{4}$:
C	68,92	68,40	68,88	68,55	68,42	68,66	68,29
H	—	6,29	6,48	6,17	6,28	5,72	6,23
N	3,74	—	—	—	—	3,81	3,80

F. Selle fand:

C	68,32	68,73	68,29	—
H	5,99	5,91	5,83	—
N	—	—	—	3,90.

Nach diesen analytischen Daten scheint mir zunächst keine Veranlassung vorzuliegen, die bisherige Formel des α-Homochelidonins zu ändern.

II. Eschscholtzia californica.

Die ersten Angaben, welche in der Litteratur über die Bestandteile von *Eschscholtzia californica* vorliegen, rühren von Walz[1]) her. Derselbe isolierte neben anderen Stoffen drei Alkaloide, und zwar aus der Wurzel ein grauweisses, ins Violette spielendes Alkaloid, mit Säuren hochrote Salze bildend; aus dem Kraute ein weisses, in Aether lösliches, an sich geschmackloses Alkaloid, dessen Salze einen sehr bitteren und scharfen Geschmack besitzen, sowie endlich aus dem Kraute und der Wurzel eine bitter schmeckende, in Wasser lösliche Base, welche nur aus konzentrierten Lösungen durch Ammoniak gefällt, durch Schwefelsäure violett gefärbt wird. Irgend welche analytische Daten oder sonstige charakteristische Merkmale sind in der Arbeit von Walz nicht enthalten, so dass es an der Hand derselben kaum möglich ist, zu entscheiden, welche Papaveraceen-Alkaloide dieser Forscher wohl in Händen gehabt haben kann. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Angaben von Reuter[2]), welcher zwei Alkaloide aus der Eschscholtzia isolierte, sich jedoch auch nur auf die Ausführung einiger Farbenreaktionen beschränkte.

Ueber die Alkaloide der *Eschscholtzia californica* hat dann (1890) W. Danckwortt (l. c.) auf meine Veranlassung einige Vorversuche ausgeführt, aus denen hervorging, dass das von Bardet und Adrian[3]) in dieser Papaveracee vermutete Morphin, wenigstens in der hier kultivierten Pflanze, nicht enthalten ist; dagegen wurde bereits damals das Vorhandensein von Protopin und von anderen Alkaloiden wahrscheinlich gemacht. Es sind diese Versuche dann später von M. Wintgen wieder aufgenommen worden, dem es gelang, ausser Protopin, noch β-Homochelidonin zu isolieren. Das vorliegende Material reichte jedoch damals nicht aus, um diese Basen auch in analytischer Beziehung genügend zu kennzeichnen. Letzteres ist erst in jüngster Zeit von Herrn R. Fischer geschehen. Nach dieser Untersuchung kann die Abwesenheit von Morphin bei der in Deutschland kultivierten und verwildert vorkommenden *Eschscholtzia californica* als feststehend angenommen werden. In beträchtlicher Menge konnte dagegen aus diesen Pflanzen Protopin, sowie β- und γ-Homochelidonin isoliert werden. Ferner ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass jene Alkaloide noch von sehr geringen Mengen Chelerythrin und Sanguinarin in der Pflanze begleitet werden. Die Angabe von Battandier[4]), dass die Wurzeln von *Eschscholtzia californica* beträchtliche Mengen von

---

[1]) Jahresbericht f. prakt. Pharm. 1844.

[2]) Pharm. Ztg. f. Russl. 1889.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1888, 525.

[4]) Compt. rend. 1892, 1122.

Chelerythrin enthalten, haben wir an dem uns vorliegenden Materiale nicht bestätigen können. Das von diesem Autor auf Grund einiger qualitativer Reaktionen in *Eschscholtzia californica* aufgefundene „Fumarin“ dürfte wohl nichts anderes als Protopin sein.

III. Glaucium luteum.

Ueber die Alkaloide von *Glaucium luteum* liegen in der Litteratur bisher nur sehr dürftige und zwar einander widersprechende Angaben vor. Die ersten Untersuchungen dieser Pflanze wurden von Probst[1]) ausgeführt, welcher drei Alkaloide daraus isolierte: 1. aus dem Kraute: ein „scharfes Alkaloid“, das Glaucin, den Träger der Schärfe desselben; 2. aus der Wurzel: Chelerythrin, eine weisse, durchsichtige Krystalle bildende Base, welche mit Salzsäure hochrote Salze liefert, deren Einzelkryställchen aber gelb gefärbt erscheinen, sowie Glaucopikrin, eine bitter schmeckende, weisse, körnige Krystallmasse, die sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure schon dunkelgrün färben soll. Irgend welche analytische Daten sind in der Arbeit von Probst nicht enthalten. Das gleiche ist der Fall in den Mitteilungen von Battandier[2]), welcher nur die Darstellungsweise des Glaucinhydrobromids beschreibt und ferner angiebt, dass reines Glaucin durch konz. Schwefelsäure in der Kälte kaum merkbar blaugrün, in der Wärme dagegen schön violett gefärbt wird. Probst beobachtete unter diesen Bedingungen eine prachtvoll indigviolette Färbung.

Bei einer Vorprüfung, welche Herr M. Wintgen zu meiner Orientierung mit einigen, aus dem hiesigen botanischen Garten stammenden Pflanzen von *Glaucium luteum* ausführte, begegneten wir zunächst dem Leitalkaloid der Papaveraceen, dem Protopin, jedoch war es nur möglich, dasselbe durch die Krystallform, dem Schmelzpunkt: 206—207° C. und durch das Verhalten gegen reine Schwefelsäure zu identifizieren. Die weitere Charakterisierung dieses Alkaloids ist erst durch Herrn R. Fischer erfolgt, welcher sich auf meine Veranlassung der Aufgabe unterzog, diese Pflanze einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen. R. Fischer isolierte aus dem Kraute von *Glaucium luteum* das Glaucin: $C^{21}H^{25}NO^4$, eine tertiäre Base, welche im unreinen Zustande bereits Probst in Händen hatte, sowie Protopin. Beide Alkaloide kommen darin in ziemlich beträchtlicher Menge vor. Das Protopin fand sich auch in der Glauciumwurzel, neben kleinen Mengen von Chelerythrin und Sanguinarin, vor. Auffallender Weise konnten dagegen weder β- noch γ-Homochelidonin in *Glaucium luteum* beobachtet werden.

---

[1]) Liebig's Ann. 1839 (31), 241.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1892, 350 u. Compt. rend. 1895, 1276.

Das **Glaucin**, dem ich in den bisher untersuchten Papaveraceen noch nicht begegnet bin, erinnert durch seinen niedrigen Schmelzpunkt, durch die Elementarzusammensetzung, durch den Charakter als tertiäre Base und durch das Vorhandensein von 4 Methoxylgruppen an das Corydalin, das Hauptalkaloid der Knollen von *Corydalis cara:*

Glaucin $C^{17}H^{18}(O.CH^{3})^{4}N$.
Corydalin $C^{18}H^{15}(O.CH^{3})^{4}N$.

Ob das Glaucin wirklich das niedrigere Homologe des Corydalins ist, sollen weitere Untersuchungen lehren. Ich habe zunächst angefangen, das Verhalten dieser Base gegen Jod in alkoholischer Lösung zu studieren, ein Reagenz, durch welches Corydalin in charakteristischer Weise verändert wird, wie meine früheren, in Gemeinschaft mit H. Ziegenbein und W. Martindale[1]) ausgeführten Untersuchungen gezeigt haben.

Ueber die physiologische Wirkung des Glaucins (Hydrochlorid) hatte Herr Professor Dr. Hans Meyer in Marburg die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

Das **Glaucin** nimmt seinen pharmakologischen Wirkungen nach unter den Papaveraceenalkaloiden eine eigene Stellung ein, die aber nichtsdestoweniger seine nahe Verwandtschaft mit ihnen erkennen lässt. Charakteristisch dafür ist unter anderem namentlich seine Wirkung auf die quergestreiften Muskeln, die nach direkter Applikation des Giftes, ganz wie bei der Vergiftung durch Chelidonin, α- und β-Homochelidonin, Chelerythrin und Hydrastin, fast augenblicklich ganz starr und unerregbar werden, während ebenfalls die Sensibilität der betroffenen Extremität alsbald vollkommen erlischt.

In der Wirkung auf die Kreislaufsorgane gleicht das Glaucin sehr dem Chelerythrin, indem es wie dieses das Herz und anscheinend auch die Gefässe lähmt.

Die Vergiftungserscheinungen, die das Glaucin im Bereich der Funktionen des Zentralnervensystems hervorruft, sind denen des Narkotins, wie sie v. Schröder[2]) beschrieben hat, sehr ähnlich und könnten eigentlich als eine Kombination der Wirkungen der Kodeingruppe und der Protopingruppe[3]) bezeichnet werden. An Fröschen zeigt sich eine leichte Hirnnarkose, die sich mit einer bald schwindenden Steigerung der Reflexerregbarkeit verbindet (wie bei Kodein etc.); an Säugetieren ist die Narkose ebenfalls deutlich, wenn auch nur wenig ausgeprägt, dagegen treten als charakteristische Erscheinung sehr heftige epileptiforme Krämpfe ein, die stundenlang sich periodisch in kurzen Intervallen wiederholen und bei genügend starker Vergiftung zum Tode führen. Die Reflexerregbarkeit des Rückenmarkes bleibt dabei unverändert oder ist herabgesetzt (ganz wie bei Protopin- etc. Vergiftung).

---

[1]) Dieses Archiv 1896, 489 u. 1898, 212.

[2]) Arch. f. exper. Path. u. Pharm. Bd. XVII, 1883.

[3]) Vergl. Arch. f. exper. Path. u. Pharm. Bd. XXIX, 438, 1892.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

143. Ueber die Alkaloide von Sanguinaria canadensis.

Von Dr. Richard Fischer.

Die ersten chemischen Untersuchungen über *Sanguinaria canadensis L.*, einer in den Wäldern des mittleren und nördlichen Nord-Amerikas vorkommenden Papaveracee, stammen von Dana [1]), welcher schon 1828 eine, rote Salze bildende Base daraus isolierte, die er Sanguinarin nannte.

Schiel [2]) stellte 1842 dieselbe Base dar und glaubte später [3]) die Identität derselben mit dem von Probst [4]) aus Chelidonium hergestellten Chelerythrin nachweisen zu können.

Im Jahre 1847 isolierte Riegel [5]) aus der Sanguinariawurzel ein zweites, durch Ammoniak nicht fällbares Alkaloid, welches farblose, bitter schmeckende Salze lieferte; doch wurde diese Base von ihm nicht näher charakterisiert.

Wayne [6]), welcher Sanguinarin nach der Methode von Schiel herstellte und auch seine Identität mit Chelerythrin behauptete, vermutete in dieser Droge noch ein anderes, aus ätherischer Lösung durch Säuren nicht fällbares Alkaloid, welches krystallinisch zu erhalten er aber nicht im stande war. Er legte demselben den Namen Puccin bei. Später fand Hopp [7]), dass Waynes's Puccin nur durch Harz verunreinigtes Sanguinarin sei.

Die Arbeiten von Naschold und Henschke auf diesem Gebiete, welche sich auf Analysen des Sanguinarins (Chelerythrins) beschränken, sind weiter unten angeführt.

Der erste, welcher den Beweis lieferte, dass das unter dem Namen Sanguinarin oder Chelerythrin bekannte Alkaloid kein einheitlicher Köper sei, sondern ein Gemisch von mindestens drei Alkaloiden, war König [8]). Derselbe isolierte ein Alkaloid, welches rein gelbe, ein anderes, welches rote Salze lieferte; das dritte aber erwies sich identisch mit dem aus verschiedenen anderen Papaveraceen isolierten

---

[1]) Journ. de Chim. médicale (1828), Août, pag. 384.

[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. (1842), 43, pag. 233.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (1856), 67, pag. 61.

[4]) Ann. der Chem. u. Pharm. (1839), 29, pag. 113.

[5]) Jahrb. f. prakt. Pharm. (1847), XI, pag. 100.

[6]) Amer. Journ. of Pharm., XXVIII, pag. 521.

[7]) Amer. Journ. of Pharm. (1875), XLVII, pag. 193.

[8]) Dieses Archiv 1893, 145.

Protopin. Für das erstere Alkaloid nahm König den Namen Chelerythrin, für das zweite den Namen Sanguinarin an. Auch fand er in der Wurzel ein durch Ammoniak nicht fällbares Alkaloid, welches mit dem β-Homochelidonin Selle's identisch schien. Tietz[1]), welcher die Arbeiten König's fortsetzte, konnte diese Angaben in jeder Weise bestätigen.

Um die noch immer lückenhaften Kenntnisse dieser Sanguinaria-Alkaloide zu erweitern und zum Teil zu befestigen, wurde ich von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt veranlasst, die folgende Arbeit auszuführen.

Als Ausgangsmaterial meiner Untersuchungen dienten mir 10 kg der käuflichen Sanguinarinwurzel, aus 3—5 cm langen, etwa 5 mm dicken, kurzbrüchigen Rhizomen bestehend.

Bei der Verarbeitung wurde dieses Material erst vollständig getrocknet, dann zu einem groben Pulver zerstampft, letzteres hierauf verschiedene Male bei mässiger Wärme mit essigsäurehaltigem Wasser maceriert, und die Masse jedesmal ausgepresst. Schon bei der dritten Extraktion war das Extrakt nur noch schwach gefärbt; die beiden ersten Extrakte hingegen zeigten eine sehr intensive rote Färbung. Da bei einem Vorversuch, diese Lösung von Pflanzensäuren usw. durch Zusatz von Bleiacetat und Fällen des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff zu befreien, es sich zeigte, dass die farbigen Alkaloidsalze durch das Schwefelblei quantitativ gefällt wurden und nur teilweise durch Kochen mit Essigsäure wieder entfernt werden konnten, wurde von dieser Behandlung abgesehen. Hingegen entstand bei der Behandlung mit Ammoniak ein violetter, gallertartiger Niederschlag, welcher neben anorganischen Salzen hauptsächlich die oben genannten Alkaloide enthielt, und durch Zusatz von Säuren stark rotgefärbte Lösungen ergab, während das Filtrat, welches noch starke Alkaloidreaktionen zeigte, nach dem Ansäuern farblos blieb.

Diese Trennungsmethode wurde nun auch an der Hauptmenge des wässerigen Extraktes angewendet, und der Niederschlag (B) durch mehrmaliges Auflösen in verdünnter Essigsäure, Filtrieren und erneuertes Fällen von anhaftendem roten Harz zum grossen Teil befreit, das Filtrat (A) aber, nachdem es mit Essigsäure angesäuert worden war, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt.

Der gereinigte Niederschlag (B), auf Thontellern getrocknet, bildete ein gelblich-braunes Pulver, dessen Staub die Schleimhäute der Nase und des Rachens sehr stark reizte. In den gewöhnlichen Alkaloidlösungsmitteln war es zum Teil löslich; hierbei war die alkoholische Lösung bräunlich-rot, die in Chloroform gelb, die in Aceton schwach gelb, diejenige in Benzol und in Aether fast farblos, nur eine blaue Fluorescenz zeigend. Da derjenige Teil des Pulvers, welcher in Aether ungelöst blieb, sich durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandeln mit allgemeinen Alkaloidreagentien als alkaloidfrei erwies, wurde die Gesamtmenge in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Aether extrahiert, und dieser dann abgedampft. Der Rückstand bildete eine hellbraune, teilweise krystallinische Masse. Beim Kochen mit Alkohol schied sich ein weisses, krystallinisches Pulver (C) aus, welches von der alkoholischen Lösung (D) abfiltriert und nochmals mit Alkohol ausgewaschen wurde.

---

[1]) Dieses Archiv 1893, 145.

Die krystallinische Masse (C), in Chloroform gelöst, in welchem sie leicht löslich war, diese Lösung mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzt, und der freien Verdunstung überlassen, lieferte nach einigen Tagen durchsichtige, schwach rötlich gefärbte Krystallmassen nebst farblosen, feinen Krystallen. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol und mechanisches Trennen dieser Krystalle liessen sich zwei verschiedene Krystallsorten rein erhalten: die einen, welche bei weitem den grösseren Teil ausmachten, aus fast farblosen Krystallkrusten bestehend und mit Säuren gelbe Salze bildend, die anderen aus feinen Nadeln zusammengesetzt und mit Säuren hochrote Salze liefernd. In noch unreinem Zustande, hauptsächlich aus stark chloroformhaltigen Lösungen, schied sich das letztere Alkaloid auch als warzenförmiges Gebilde aus, oft zu langen Schnüren gereiht, welche einzeln den Drusen des unreinen Protopins täuschend ähnlich waren. Der Schmelzpunkt der beiden Krystallarten (203° resp. 211°), sowie die Farbe ihrer Salze, liessen mit Sicherheit darauf schliessen, dass man es hier mit dem zuerst von König getrennt erhaltenen Chelerythrin und Sanguinarin zu thun hatte.

Die alkoholische Lösung (D) gab beim langsamen Verdunsten schwach gefärbte Drusen, sowie rötlich gefärbte und farblose Krystalle. Mechanisch getrennt und mehrfach umkrystallisiert erwiesen sich erstere als Sanguinarin, die rötlich gefärbten als unreines Chelerythrin. Die farblosen Krystalle, aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, lieferten die typischen Krystallformen des Protopins, schmolzen auch bei 204° und gaben die charakteristische Protopinreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Aus den stark rotgefärbten Mutterlaugen schieden sich noch mehr unreine Krystalle aus, die in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Soda gefällt und sofort mit Aether ausgeschüttelt wurden. Nach Verdunsten des Aethers und Aufnahme des nur noch schwach gefärbten Rückstandes mit Chloroform-Alkohol schied sich ein Gemisch der drei oben erwähnten Alkaloide aus, welche ebenfalls durch mechanisches Trennen, sowie durch öfteres Umkrystallisieren rein erhalten wurden.

Das Filtrat (A) wurde nach dem Eindampfen mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand wurde mit essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung von ungelöstem Harz abfiltriert, mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei ein weisser Niederschlag entstand, und nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde der amorphe Rückstand in heissem Essigäther gelöst. Beim Erkalten schieden sich warzenförmige Krystalle aus, welche den Schmp. 200° besassen und mit Schwefelsäure eine violette Färbung gaben, neben krystallinischen Krusten, welche durch ihren Schmelzpunkt (155°) an β-Homochelidonin erinnerten. Aus den Mutterlaugen schied sich noch mehr von einem unreinen Gemisch von **Protopin** und **Homochelidonin** aus, welches durch Lösen in essigsäurehaltigem Wasser, Fällen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether gereinigt wurde. Getrennt wurden die beiden Alkaloide teils durch Lösen der letzteren in Essigäther, in welchem Protopin schwer löslich ist, teils durch wiederholtes Umkrystallisieren und mechanisches Trennen.

Chelerythrin.

Das in oben beschriebener Weise hergestellte, und aus Essigäther vielmals umkrystallisierte Chelerythrin bildete farblose Krystallkrusten, neben welchen an den Seiten des Krystallisationsgefässes einige einzelne wohlausgebildete, wasserhelle, rhombische Krystalle sassen. Getrocknet zeigt das Alkaloid, in Masse gesehen, selbst in reinem Zustande, einen schwachen rötlichen Schimmer. Mit den Resultaten von König und Wintgen übereinstimmend, fand ich einen bei 203° (unkorr.) liegenden Schmelzpunkt.

Die reinen Krystalle sind schwer in Essigäther und Alkohol löslich, leichter in Chloroform. Ihre Lösungen sind farblos, zeigen aber eine schwache blaue Fluorescenz, welche mit der Reinheit abnimmt. Schon an der Luft überziehen sie sich mit einer gelben Farbe. Um zu sehen, ob diese Farbe von den die Luft des Laboratoriums verunreinigenden Säuren herrührte, oder schon von der Kohlensäure der reinen Luft erzeugt werden konnte, wurde über eine, in einem Rohre befindlichen Probe, ein Strom einer Kohlensäure geleitet, welche durch eine Sodalösung geleitet, also von anderen Säuren befreit worden war. Schon nach kurzer Zeit waren die Krystalle äusserlich stark gelb gefärbt. Eine andere Probe, einige Stunden einem kohlensäurefreien Luftstrome ausgesetzt, blieb dagegen vollkommen unverändert. Wie empfindlich die Base gegen Säuren ist, geht auch daraus hervor, dass eine Probe, in einem Exsiccator aufbewahrt, der mit nicht mehr frischem Rindertalg bestrichen war, sich infolge der flüchtigen Fettsäuren rasch gelb färbte. Mit verdünnten Säuren behandelt, liefert das Alkaloid rein gelb gefärbte Salze, von denen sich die Salze der mineralischen Säuren durch ihre schwere Löslichkeit, hauptsächlich in überschüssiger Säure, auszeichnen.

Bei 100° verliert Chelerythrin nichts an Gewicht. Die ausgeführten Elementaranalysen lieferten folgende Werte:

I. 0,1748 g gaben 0,4482 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.
II. 0,2385 „ „ 0,6145 „ „ „ 0,1333 „ „
III. 0,2230 „ „ 0,5729 „ „ „ 0,1198 „ „
IV. 0,2624 g, nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten 8,9 ccm N bei 15° und 746,8 mm Druck.
V. 0,1525 g gaben nach Kjeldahl 0,00539 g N (verbraucht wurden 3,85 ccm $^{n}/_{10}$ HCl.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	69,91%	70,27%	70,07%	—	—
H	5,82 „	6,21 „	5,96 „	—	—
N	—	—	—	3,90%	3,53%.

König stellte für Chelerythrin die Formel $C_{28}H_{28}NO_5$ auf, welche verlangt:

C	H	N
70,23%	5,85%	3,56%.

Auch Tietz und Wintgen konnten auf Grund ihrer Analysen diese Formel bestätigen. Auch meine Resultate stehen damit im Einklang.

König sowohl, wie Tietz und Wintgen fanden jedoch bei der Analyse der Chelerythrinsalze Werte, welche für die Formel $C_{21}H_{17}NO_4$ stimmten, so dass sie zu dem Schlusse kamen, die freie Base enthalte Alkohol, welcher bei 120° noch nicht ausgetrieben wird. König wies auch durch Auflösen der Base in salzsäurehaltigem Wasser und Destillieren dieser Lösung Alkohol im Destillat nach, und Tietz schloss indirekt auf einen Alkoholgehalt auf Grund schwankender Resultate bei seinen Methoxylbestimmungen. Die Formel des aus einem alkoholhaltigen Lösungsmittel krystallisierten Alkaloids wäre also anzugeben als $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$.

Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe, durch Gebrauch eines alkoholfreien Lösungsmittels das alkoholfreie Alkaloid herzustellen. Schon vorher hatte ich bei einem Versuche, alkoholhaltiges Chelerythrin aus Benzol (in welchem es sich ziemlich leicht löst) umzukrystallisieren, die Beobachtung gemacht, dass nach dem zufälligen Eintrocknen der Benzollösung auf dem Wasserbade, auf Zusatz von frischem Benzol, ein Teil ungelöst blieb. Die Substanz wurde daraufhin verschiedene Male mit Benzol bis zur Trockene eingedampft, und der Rückstand dann näher untersucht. Er schmolz erst bei 240°, zeigte jedoch schon bei 203° eine kleine Veränderung. In reinem Benzol war er sehr schwer löslich, löste sich jedoch auf Zusatz von wenig Alkohol schnell auf. Die Krystalle, welche sich beim Abkühlen dieser Lösung nun ausschieden, schmolzen wieder bei 203°, so dass die Vermutung nahe lag, dass beim Erhitzen mit Benzol ein Teil des Alkohols ausgetrieben worden war. Bei einem anderen Versuche gelang es mir in ähnlicher Weise, Krystalle vom Schmelzpunkt 222° zu erhalten.

Reines, aus Essigäther umkrystallisiertes Chelerythrin wurde nun in heissem, salzsäurehaltigen Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt der Niederschlag gesammelt und im Exsiccator getrocknet. Das fast rein weisse Pulver, welches bei 257—264° schmolz, wurde nun aus heissem Toluol umkrystallisiert. Es resultierten farblose Krystalle, welche bei 263—264° scharf schmolzen und selbst bei 140° nichts an Gewicht verloren. An der Luft färbten sie sich nur langsam gelb. Aus Essigäther-Alkohol umkrystallisiert, schmolzen die resultierenden Krystalle wieder bei 203°.

Das mit Ammoniak gefällte und aus Toluol umkrystallisierte Chelerythrin lieferte folgende Analysenwerte:

I. 0,1808 g lieferten im Schiffchen mit CuO gemischt 0,4713 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

II. 0,1700 g, in derselben Weise verbrannt, lieferten 0,4405 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

III. 0,1965 g, direkt im Rohr mit CuO gemischt, lieferten 0,5111 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

IV. 0,2118 g, in derselben Weise verbrannt, lieferten 0,5486 g CO_2 und 0,1041 g H_2O.

V. 0,1637 g, auf nassem Wege (nach Fritsch) verbrannt, lieferten 0,4255 g CO_2 und 0,008964 g N (es wurden verbraucht 6,33 ccm $^n/_{10}$ HCl).

VI. 0,1545 g lieferten nach Kjeldahl 0,008302 g N (es wurden verbraucht 5,93 ccm $^n/_{10}$ HCl).

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	71,09 %	70,67 %	70,94 %	70,64 %	70,88 %	—
H	5,97 „	6,01 „	5,59 „	5,56 „	—	—
N	—	—	—	—	5,47 „	5,37 %.

Obgleich obige Analysen unter sich ganz gut übereinstimmen, so treffen sie weder zu für die Formel $C_{21}H_{17}NO_4$, welche verlangt:

C	H	N
72,62 %	4,90 %	4,03 %,

noch für $C_{21}H_{17}NO_4 + {}^1/_2 H_2O$, welche erfordert:

C	H	N
70,78 %	5,06 %	3,93 %.

Vor allen Dingen ist der gefundene Gehalt an Stickstoff viel zu hoch, so dass der Gedanke nahelag, der Gebrauch von Ammoniak als Fällungsmittel bedinge diesen Unterschied.

Es wurde deshalb ein anderer Teil reinen Chelerythrins mit Soda gefällt, der Niederschlag tüchtig ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Mit Toluol übergossen, löste sich das Alkaloidpulver sehr leicht auf, um beim Stehen kleine, farblose, bei 257° schmelzende Krystalle abzuscheiden. Bei 100° getrocknet, verloren diese Krystalle 10,81 % resp. 10,87 % an Gewicht, wobei ein starker Toluolgeruch auftrat.

0,8453 g verloren 0,0914 g = 10,81%
0,7927 „ „ 0,0862 „ = 10,87 „
Berechnet für $(C_{21}H_{17}NO_4)^2 \cdot H_2O + C_6H_5CH_3$ = 10,1 %.

Bei den Elementaranalysen der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Krystalle erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,1720 g lieferten 0,4460 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.
II. 0,1833 g lieferten 0,4767 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.
III. 0,1746 g lieferten 0,4538 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.
IV. 0,1636 g lieferten nach **Kjeldahl** 0,00609 g N (es wurden verbraucht 4,35 ccm $^n/_{10}$ HCl).
V. 0,1570 g lieferten in derselben Weise 0,00612 g N (es wurden verbraucht 4,37 ccm $^n/_{10}$ HCl).
VI. 0,1470 g lieferten in derselben Weise 0,00574 g N (es wurden verbraucht 4,10 ccm $^n/_{10}$ HCl).

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	70,72%	70,92%	70,88%	—	—	—
H	5,30 „	5,31 „	5,32 „	—	—	—
N	—	—	—	3,72%	3,90%	3,90%.

Diese Daten stimmen sehr gut für die oben angegebene Formel $(C_{21}H_{17}NO_4)^2 \cdot H_2O$, doch muss es dahin gestellt bleiben, in welcher Weise das Wasser gebunden ist. Alle Versuche, es bei Anwendung von höheren Temperaturen (bis zu 140°) und vermindertem Druck auszutreiben, fielen negativ aus. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass das mit Soda gefällte Alkaloid zum Teil Alkohol gebunden hielt, und da ein gewisses Gemisch (etwa 3 : 1) von alkoholhaltigem und alkoholfreiem Chelerythrin ähnliche Analysenwerte liefern würde wie die gefundenen, wurde etwas Substanz mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und der Destillation unterworfen. Es konnte jedoch im Destillat durch die Jodoformreaktion kein Alkohol nachgewiesen werden. Auch spricht der konstatierte, sehr hohe Schmelzpunkt des Körpers gegen Annahme eines solchen Gemisches.

Es wurde nun der Versuch gemacht, durch Anwendung einer höheren Temperatur bei einem säurenfreien Luftstrome den Alkohol des alkoholhaltigen Chelerythrins auszutreiben. Zu diesem Zwecke wurden 0,0632 g Substanz erhitzt. Bei zweistündigem Erhitzen auf 120° verlor die Substanz 0,0038 g an Gewicht. Bei weiterem vierstündigen Erhitzen auf 120—130° weitere 0,0011 g. Als endlich die Temperatur auf 140—150° erhöht wurde, und die Substanz dieser Temperatur sieben Stunden ausgesetzt blieb, konnte ein weiterer Verlust von 0,0025 g konstatiert werden, also ein Gesamtverlust von 0,0074 g = 11,7 %. Berechnet für ein Molekül Alkohol = 12,0 %. Der Schmelzpunkt der so getrockneten, schwach braun gefärbten Substanz lag nun bei 248°.

Weniger gut gelang mir das Trocknen in einem Vakuumtrockenapparat. 0,9110 g nach einstündigem Erhitzen auf 110° (Toluol-Bad) bei 14 mm Druck verloren 0,0030 g. Bei weiterem sechsstündigen Erhitzen auf 140—150° (Petroleum-Bad) bei 10 mm Druck 0,0171 g = 1,87 %.

Der Schmelzpunkt, sowie die Zusammensetzung des Chelerythrins sind also abhängig von den angewandten Fällungs- und Lösungsmitteln.

Sanguinarin.

Das von mir hergestellte Sanguinarin war in seinen Eigenschaften mit dem von König beschriebenen vollständig übereinstimmend. Vom Chelerythin unterscheidet es sich durch die Farbe seiner Salze, durch einen höheren Schmelzpunkt, durch schwächere Krystallisationsfähigkeit und durch die Form seiner Krystalle. Während Chelerythrin fast immer grobe Krystallkrusten bildet, krystallisiert Sanguinarin aus Essigäther in feinen, zu Büscheln gruppierten Nadeln. In reinem Zustande ist Sanguinarin in Essigäther sehr schwer löslich, weshalb ich zum Umkrystallisieren ein Gemisch von Chloroform und Alkohol mit gutem Erfolg anwandte. Auch aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in reinem Zustande in Form von Nadeln aus, während das noch unreine Sanguinarin oft warzenförmige Gebilde lieferte. Den Schmelzpunkt fand ich in Ueberstimmung mit König's Angaben bei 211° (unkorr.) liegen. Tietz fand 212—214°. Sanguinarin färbt sich auch an der Luft, jedoch bedeutend langsamer als das alkoholhaltige Chelerythrin. Ueberhaupt scheint Sanguinarin eine weniger starke Base als letzeres zu sein. Mit verdünnten Säuren bildet Sanguinarin tief rote Salze. Bei 100° verliert das Alkaloid nichts an Gewicht.

Für die Formel des Sanguinarins nahm König $C_{20}H_{15}NO_4 + \frac{1}{2} C_2H_5OH$ an, während Tietz sich für die Formel $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$ entschied. Die Analysen der Salze stimmen bei beiden mit der Formel $C_{20}H_{15}NO_4$ überein. König wies in seiner Substanz die Gegenwart von Alkohol in derselben Weise wie beim Chelerythrin nach, während Tietz durch übereinstimmende Resultate bei der Methoxylbestimmung auf die Abwesenheit von Alkohol schloss. Da ja auch die von beiden gefundenen Schmelzpunkte nicht genau dieselben sind, so erscheint es nicht ausgeschlossen, dass das Sanguinarin je nach den Umständen mit Alkohol oder mit Wasser krystallisiert.

Meine Analysenwerte stimmen mit der von König angenommenen Formel ($C_{20}H_{15}NO_4 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$) überein:

I. 0,1438 g gaben 0,3713 g CO_2 und 0,0673 g H_2O.
II. 0,1892 „ „ 0,4894 „ „ „ 0,0902 „ „

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_4 + \frac{1}{2} C_2H_5OH$:
C	70,42 %	70,55 %	70,78 %
H	5,19 „	5,29 „	5,05 „

Sanguinaria-Homochelidonin.

König isolierte aus Sanguinaria zwei Arten Krystalle, welche auch auf die Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ deutende Analysenwerte lieferten, aber dasselbe Verhalten gegen Alkaloidreagentien zeigten. Die einen waren Rhomboëder, welche bei 158° sinterten, aber erst bei 170° vollständig schmolzen. Sie verwitterten schnell an der Luft und verloren bei 100° 10,64—10,75 % an Gewicht. Die so getrockneten Krystalle schmolzen scharf bei 169°. Zum Unterschied von den von Selle als β-Homochelidonin bezeichneten Krystallen schlug er den Namen γ-Homochelidonin vor. Aus den Mutterlaugen von γ-Homochelidonin erhielt König eine kleine Menge Krystalle, welche bei 159° schmolzen und bei 100° nichts verloren. Diese hielt er für identisch mit dem β-Homochelidonin Selle's.

Tietz untersuchte auch Homochelidonin aus Sanguinaria. Er erhielt aus Essigäther, je nach der Konzentration der Lösung, grosse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 159—160° lag, und welche bei 100° 11,18—11,50 % an Gewicht verloren, oder kleine Prismen vom Schmelzpunkt 159—160°, welche aber bei 100° konstant waren.

Wintgen, welcher Homochelidonin aus Chelidonin untersuchte, erhielt aus Essigäther Krystalle, welche bei 160—161° schmolzen, aber bei 100° nichts an Gewicht verloren. Dieselben Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen bei 169—170°, verwitterten schon an der Luft und verloren bei 100° 5,97 % an Gewicht. Die von Krystallalkohol befreiten Krystalle, nochmals aus Essigäther umkrystallisiert, waren identisch mit den erstgenannten, sowohl bezüglich ihres Schmelzpunkts als auch ihres Verhaltens bei 100°. Aus den Mutterlaugen der letztgenannten Krystalle schieden sich noch einige Krystalle aus, die an der Luft rasch verwitterten, bei 158° schmolzen, aber bei 100° 8,3 % verloren.

Hopfgarten¹), welcher die Alkaloide von *Macleya cordata* untersuchte, fand ein in allen Eigenschaften mit dem β-Homochelidonin Selle's übereinstimmendes Alkaloid. Er bemerkte aber die Eigentümlichkeit, dass es bei 159° schmolz, einige Grade unter dieser Temperatur wieder erstarrte, um beim nochmaligen Erwärmen nun erst bei 167° zu schmelzen.

---

¹) Monatshefte f. Chem. (1898), XIX, pag. 179.

Nach meinen Untersuchungen über Homochelidonin aus *Sanguinaria can.*, sowie aus *Eschscholtzia cal.*, muss ich mich der Ansicht König's anschliessen, dass in der That zwei Arten von (β-) Homochelidonin existieren, welche sich durch ihren verschiedenen Schmelzpunkt, sowie durch ihre Krystallform unterscheiden, sich aber leicht in einander überführen lassen. Während die in oben beschriebener Weise erhaltenen Krystalle in noch unreinem Zustande bei 157° schmolzen, erhielt ich durch mehrfaches Umkrystallisieren derselben aus Essigäther büschelartig gruppierte Nadeln (a), die den Schmelzpunkt 168° besassen, aber bei 157° schon zusammensinterten. Bei 100° getrocknet verloren sie 10,97 % an Gewicht, ohne hierdurch ihren Schmelzpunkt zu ändern. Beim Erhitzen in einem geschlossenen Gefässe war der Geruch nach Essigäther deutlich bemerkbar.

1,3098 g verloren 0,1438 g = 10,97 %. Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5$ + ½ Mol. Essigäther = 10,66 %.

Die getrockneten Krystalle wurden nun aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten Krystalle, welche bei 169° scharf schmolzen und bei 100° beständig waren, aber aus den Mutterlaugen auch einige mit stark gekrümmten Flächen, welche scharf bei 159° schmolzen und ebenfalls bei 100° nichts an Gewicht verloren. Die bei 169° schmelzenden Krystalle wurden nun aus heissem gewöhnlichen Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten lieferte diese Lösung kurze, durchsichtige Prismen, welche schon an der Luft, selbst in geschlossenen Gefässen verwitterten und bei 169° scharf schmolzen. Die frischen Krystalle verloren bei 100° 5,97 % an Gewicht.

1,2305 g verloren 0,0795 g = 5,97 %. Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5$ + ½ C_2H_5OH = 5,89 %.

Aus den Mutterlaugen von (a) schieden sich beim langsamen Verdunsten grosse klare Krystalle aus, welche bei 159° scharf schmolzen und beim Erhitzen 10,7 % ihres Gewichts verloren, wobei der Geruch des Essigäthers deutlich auftrat. Die getrockneten Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen scharf bei 169° und verloren nichts bei 100°.

Aus einer anderen Portion Homochelidonin, welches bei 158° schmolz, erhielt ich beim nochmaligen Umkrystallisieren aus heissem Essigäther schön ausgebildete Krystalle, welche scharf bei 169° schmolzen und bei 100° konstant waren. Nochmals aus einer verdünnteren Essigäther-Lösung umkrystallisiert, resultierten grössere und kleinere rhombische Krystalle, welche bei 159° sinterten und bei 169° schmolzen. Auch diese erlitten bei 100° keinen Gewichtsverlust.

Nachdem es mir also durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel, verschiedener Konzentrationen und verschiedener Temperaturen gelungen war, aus anscheinend einheitlichem Material Krystalle herzustellen, welche bei 159° resp. 169° schmolzen und entweder mit oder ohne Lösungsmittel krystallisierten, war es von Wichtigkeit, zu ergründen, unter welchen Umständen die eine oder die andere Form auftreten würde. Um die Wirkung des Fällungsmittels zu erproben, wurden einige der oben unter (a) beschriebenen, aus Alkohol umkrystallisierten Krystalle, die bei 169° scharf schmolzen, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Sodalösung gefällt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Es schieden sich aus dieser Lösung einheitliche Krystalle aus, in Form wohlausgebildeter Tafeln, welche bei 159° scharf schmolzen, aber wenige Grade unter dieser Temperatur wieder krystallinisch erstarrten, um nun erst bei 169° zu schmelzen. Diese Krystalle erlitten bei 100° keinen Gewichtsverlust. Aus Alkohol umkrystallisiert resultierten die für die niedrigschmelzende Form charakteristischen Prismen mit stark gekrümmten Flächen. Schmp. 159°. Kein Verlust bei 100°.

Um zu sehen, ob beim Schmelzen die niedrigschmelzende in die höherschmelzende Form übergeführt werden könnte, wie dieses mir in einem Versuch bei Eschscholtzia-Homochelidonin zum Teil gelang, wurden einige Decigramm im Reagenzrohr im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt und erkalten gelassen. Die Flüssigkeit erstarrte zu einer klaren, harzartigen Masse, welche auf Zusatz von Alkohol krystallinisch wurde. Durch Erwärmen gelöst, schieden sich beim Erkalten nur unveränderte Krystalle aus. Diese wurden sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der amorphe Chloroformrückstand, in Alkohol gelöst, lieferte zwei Sorten Krystalle, grosse klare Tafeln, und die oben beschriebenen Prismen mit gekrümmten Flächen. Erstere schmolzen scharf bei 169°, letztere bei 159°, um nach dem Erstarren auch bei 169° zu schmelzen. Beide Sorten erlitten bei 100° keinen Verlust an Gewicht.

Aus den obigen, sowie aus den unter Eschscholtzia-Homochelidonin angeführten Resultaten geht also hervor, dass die von König als β- und γ-Homochelidonin bezeichneten Substanzen sich durch geeignete Fällungs- resp. Lösungsmittel in einander überführen lassen; dass es sich also hier um keine strukturelle, sondern höchstens um eine physikalische Isomerie handelt. Von dem angewandten Fällungsmittel, der Temperatur, Konzentration und Natur des Lösungsmittels abhängig, erscheint die eine oder die andere Form und zwar in meinen Versuchen γ-Homochelidonin entweder mit oder ohne, β-Homochelidonin stets ohne Lösungsmittel (Alkohol, Essigäther). Krystalle, welche bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigen, aber bei 159° sintern, um erst bei 169° vollständig zu schmelzen, sind wohl als Gemische beider Arten anzusehen.

Meine Analysen des Homochelidonins aus Sanguinaria, sowie aus Eschscholtzia stimmen sehr gut für die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$.

Zwei Analysen des aus Alkohol umkrystallisierten und bei 100° getrockneten γ-Homochelidonins lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1475 g, im Rohr direkt mit CuO gemischt, gaben 0,3690 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.

II. 0,1499 g, in derselben Weise verbrannt, gaben 0,3758 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

Gefunden:

C	H
68,23 %	6,35 %
68,37 „	6,41 „

Sanguinaria-Protopin.

Wie oben schon erwähnt, bildet Protopin, aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, entweder warzenförmige Gebilde, aus feinen Krystallen bestehend, oder farblose, wohl ausgebildete, stark lichtbrechende Prismen. Die letzteren bilden sich vorzugsweise, wenn ziemlich verdünnte Lösungen der langsamen, freiwilligen Verdunstung überlassen werden. Bei 100° verliert Protopin nichts an Gewicht.

Der Schmelzpunkt der von mir untersuchten, aus drei verschiedenen Quellen stammenden Protopine, lag für vollständig farblose Krystalle, nach öfterem Umkrystallisieren, bei 206—207° (unkorr.). Die Farbenreaktionen waren bei den drei Arten von Protopin dieselben und stimmten mit den von Selle angeführten überein.

Zur näheren Charakterisierung wurden einige Protopin-Krystalle aus Sanguinaria von Herrn Dr. Schwantke, Assistent am mineralogischen Institut zu Marburg, untersucht, wofür ich ihm, ebenso wie für die folgenden krystallographischen Untersuchungen, hiermit meinen besten Dank ausspreche. Derselbe erklärte die Krystalle als vollkommen identisch mit dem von ihm untersuchten, aus *Chelidonium majus* stammenden Protopin. Sie hatten dasselbe optische Verhalten und zeigten hinreichende Uebereinstimmung in den gemessenen Winkeln.

Meine Analysen des Sanguinaria-Protopins, sowie diejenige des Eschscholtzia- und Glaucium-Protopins stimmen sehr gut mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ überein.

Die Analysenwerte für Sanguinaria-Protopin waren folgende

I. 0,1542 g gaben 0,3860 g CO_2 und 0,0774 g H_2O.
II. 0,1585 „ „ 0,3958 „ „ „ 0,0779 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	C	H	$C_{20}H_{19}NO_5$:
I.	68,28 %	5,57 %	C 67,98 %
II.	68,10 „	5,46 „	H 5,38 „

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

144. Ueber die Alkaloide von Eschscholtzia californica.

Von Dr. Richard Fischer.

Bei den nachstehenden Untersuchungen verarbeitete ich etwa 6,0 kg der getrockneten, in der Blütezeit gesammelten Pflanzen, welche zum Teil im hiesigen Botanischen Garten, zum Teil in dem Garten von Herrn Geh. Rat Schmidt gezogen und mir gütigst zur Verfügung gestellt waren.

Da nach Wintgen's Untersuchungen kein wesentlicher Unterschied in den in Frage kommenden Bestandteilen der Wurzel und des Krautes existieren, so wurden dieselben zusammen zerstampft, mit schwefelsäurehaltigem Wasser einige Tage digeriert, die Flüssigkeit ausgepresst, und der Rückstand nochmals in derselben Weise behandelt. Die schwach gelb gefärbten Flüssigkeiten wurden dann filtriert, mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat von überschüssigem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff befreit. Nachdem das Schwefelblei abfiltriert worden war, wurde das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft. Hierbei schieden sich grosse Mengen Krystalle aus, die grösstenteils aus Kaliumsulfat bestanden. Von diesen getrennt, wurde die klare Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Da das abfiltrierte Schwefelblei auch etwas Alkaloid enthielt, wurde es verschiedene Male mit verdünnter Essigsäure ausgekocht, die resultierenden Lösungen eingeengt und wie oben behandelt.

Die vereinigten Chloroformrückstände bildeten eine braune, harzartige Masse, welche nur teilweise in heisser, verdünnter Salzsäure löslich war. Nach der Behandlung mit Salzsäure wurde die saure Lösung von dem unlöslichen Harze abfiltriert und dann mit Chloroform ausgeschüttelt (A), wobei viel Farbstoff, aber nur Spuren von Alkaloiden in Lösung gingen. Nachdem die saure Lösung durch Einleiten von Kohlensäure von Chloroform befreit worden war, wurde sie durch Zusatz von Ammoniak stark alkalisch gemacht und sofort mit Aether (B) und dann mit Chloroform (C) ausgeschüttelt.

Der Rückstand, nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung (B), bildete eine firnisartige, nur schwach gelb gefärbte Masse. Da alle Versuche ihn durch Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln (Essigäther, Aceton, Alkohol, verdünnten Alkohol etc.) zur Krystallisation zu bringen, sich als erfolglos erwiesen, wurde er mit gebrannter Magnesia und Seesand zerrieben und im Extraktionsapparate mit Aether extrahiert. Schon beim Erkalten des ätherischen Auszuges schieden sich farblose, stark lichtbrechende, zu

Büscheln gruppierte Krystalle aus, deren Schmelzpunkt (205°) und Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure auf Protopin hinwies. Beim Verdunsten des Aethers bildeten sich noch mehr Krystalle, welche in einer firnisartigen Masse eingebettet waren, die, nach dem Entfernen der letzteren durch Aceton, sich auch als Protopin erwiesen.

Der Acetonrückstand wurde jetzt mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung mit Soda gefällt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand, mit Essigäther aufgenommen, lieferte weisse, büschelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 157° lag. Dieselben wurden mit den im Nachstehenden beschriebenen Homochelidoninkrystallen vereinigt.

Die Chloroformausschüttelung (C), welche noch stark gefärbt war, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit essigsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die jetzt nur noch schwach gelb gefärbte, wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Der amorphe Chloroformrückstand wurde wiederum mit essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand, welcher fast farblos war, lieferte, in Essigäther gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels, farblose, büschelartig gruppierte Krystalle, welche, nochmals umkrystallisiert, bei 157° schmolzen und auch durch ihr sonstiges Verhalten sich als β-Homochelidonin erwiesen.

Alle Versuche, andere krystallinische Körper aus der Chloroformlösung (A) zu gewinnen, waren vergebens. Nachdem die Anwendung verschiedener Lösungsmittel erfolglos geblieben, wurde der harzartige Rückstand mit gebrannter Magnesia und Seesand zerrieben und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat erst mit Aether, dann mit Chloroform extrahiert. Aus der ätherischen Lösung erhielt ich eine kleine Menge Protopin. Nach der Entfernung desselben wurde dieser Rückstand, sowie der Chloroformrückstand in Alkohol, resp. Alkohol-Aether gelöst und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, in der Hoffnung die von Wintgen beobachteten, bei 224° schmelzenden Krystalle zu erhalten; doch selbst nach wochenlangem Stehen fand nicht die geringste Ausscheidung statt.

Ebenso fielen alle Versuche, aus der ammoniakalischen Lösung, nach dem Ausschütteln mit Chloroform (C), Alkaloide zu erzielen, negativ aus. Die alkalische Lösung, welche jedoch noch mit den gewöhnlichen Reagentien Alkaloidreaktionen gab, wurde daher mit Salzsäure angesäuert, mit Kaliumquecksilberjodid gefällt, der Niederschlag gesammelt, wieder in Wasser suspendiert und, nach dem Erhitzen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem das Schwefelquecksilber durch Filtrieren entfernt, und der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt worden war, wurde die Lösung mit frischgefälltem Chlorsilber geschüttelt, bis kein Jod mehr in Lösung war, dann die klare Lösung eingedampft, mit Soda versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand, in Essigäther gelöst, lieferte nur kleine Mengen gelb gefärbter Krystalle, deren Schmelzpunkt auf β-Homochelidonin hinwies.

Aus keinen von obigen Lösungen war es mir gelungen ein Alkaloid zu isolieren, welches gefärbte Salze lieferte, obgleich Walz schon von einem solchen spricht und auch **Battandier** die Anwesenheit von Chelerythrin in *Eschscholtzia cal.* angiebt. Schon aus der schwachen Färbung des essigsauren Extraktes konnte ich unter Berücksichtigung der starken Färbungskraft der Chelerythrinsalze schliessen, dass es sich höchstens um kleine Quantitäten dieses Alkaloids handeln könnte, welche bei der Bleibehandlung des Auszuges, nach meinen Erfahrungen bei der Darstellung des Sanguinarins zu urteilen, möglicherweise durch das Schwefelblei entfernt worden sein konnten.

Um die Frage des Vorkommens letzterer Alkaloide endgültig zu entscheiden, untersuchte ich erst einige frisch blühende Pflanzen. Der Saft des Krautes war vollständig farblos und auch der der Wurzel war nur gering gefärbt, jedoch zeigte sich auf einer frischen Schnittfläche der letzteren nach einiger Zeit eine orangerote Exkretion, welche sich in verdünnter Essigsäure mit orangeroter Farbe löste und mit Ammoniak einen Niederschlag gab. Um das fragliche Chelerythrin zu isolieren, wurden einige frische, sowie eine andere Menge getrockneter Eschscholtziawurzeln einige Tage mit Alkohol maceriert, das alkoholische Extrakt abfiltriert, eingedampft, der gelbe Rückstand mit essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen, wobei viel gelbes Harz ungelöst blieb, und diese Lösung mit Ammoniak versetzt. Der schwach violett gefärbte Niederschlag wurde von der (infolge des darin enthaltenen Chelidoxanthins?) noch stark gelb gefärbten Flüssigkeit abfiltriert, in wenig verdünnter Essigsäure gelöst, die orange gefärbte Lösung mit Soda versetzt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Durch die schwach blau fluorescierende, ätherische Lösung wurde schliesslich gasförmige Salzsäure geleitet, wodurch ein orangefarbiger Niederschlag entstand, welcher nach dem Abgiessen des Aethers in verdünntem Alkohol gelöst wurde; die Lösung desselben wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schieden sich einige farblose Krystalle aus (wahrscheinlich salzsaures Protopin), sowie einige fast rein gelbe, andere orangerot gefärbte Nadeln, von welchen, der Farbe nach zu urteilen, erstere salzsaures Chelerythrin, letztere ein Gemisch von diesem mit salzsaurem Sanguinarin waren, doch war die Quantität der so erzielten Krystalle nicht ausreichend, um sie näher charakterisieren zu können.

Die in *Eschscholtzia cal.* sicher vorkommenden Alkaloide sind somit als Protopin und als β- resp. γ-Homochelidonin anzusprechen. Ferner sind mit Wahrscheinlichkeit auch noch sehr geringe Quantitäten von Chelerythrin und von Sanguinarin in dieser Pflanze enthalten. Die Abwesenheit von Morphin kann dagegen wohl als feststehend angenommen werden.

Eschscholtzia-Homochelidonin.

Das von mir in oben beschriebener Weise isolierte Homochelidonin, welches zuerst bei 157° schmolz, nahm nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigäther einen Schmelzpunkt von 159° (unkorr.) an; es erlitt bei 100° keinen Gewichtsverlust. Aus Alkohol umkrystallisiert

(a) erhielt ich die für das β-Homochelidonin typischen Prismen mit gekrümmten Flächen. Schmelzpunkt 159°. Kein Gewichtsverlust bei 100°. Die Hauptmenge des nach obigen Bedingungen aus Eschscholtzia erhaltenen Homochelidonins wäre also als β-Homochelidonin aufzufassen.

Auch hier, wie beim β-Homochelidonin aus Sanguinaria, erstarrte die Substanz nach dem Schmelzen bei 159°, einige Grade unter dieser Temperatur, um nun erst bei 169° wieder zu schmelzen. Da hier die Vermutung nahe lag, dass die Substanz beim Schmelzen in die höher schmelzende Form übergeführt worden war, wurde ein Teil davon in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt und dann erkalten gelassen. Es hatte hierdurch kein Gewichtsverlust stattgefunden. Die Flüssigkeit war zu einer harzartigen, schwach gelb gefärbten Masse erstarrt, welche auf Zusatz von Alkohol trübe wurde. Durch Erwärmen in Alkohol gelöst, schieden sich beim Erkalten zwei Arten von Krystallen aus: erstens, die ursprünglichen, zu Büscheln gruppierten Krystalle mit gekrümmten Flächen, welche bei 159° schmolzen und sich bei 100° nicht veränderten und zweitens, etwa ein Viertel der gesamten Substanzmenge ausmachende, wohlausgebildete, lange Prismen, welche bei 169° schmolzen und beim Erhitzen, infolge des Verdunstens des Krystallalkohols, trübe wurden. Es hatte sich also ein Teil des β-Homochelidonins in das γ-Homochelidonin verwandelt. Um zu sehen, ob durch längeres Erhitzen diese Aenderung sich nicht quantitativ vollziehen würde, wurde obiges Gemisch eine Stunde lang auf 160—170° erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung der erhaltenen, etwas braun gefärbten Masse, schieden sich nun aber nur Krystalle von β-Homochelidonin aus.

Aus der Mutterlauge von (a) schieden sich neben den typischen Formen des β-Homochelidonins auch längere, fächerartig gruppierte Prismen aus. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° verlor das Gemisch 3,5 % an Gewicht, wobei die letzteren Krystalle ganz trübe wurden und so leicht von den anderen, unverändert gebliebenen, bei 159° schmelzenden Krystallen getrennt werden konnten. Die trüben Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 169° lag, wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die resultierenden Krystalle trübten sich schon an der Luft, infolge von Verlust an Krystallalkohol, weshalb ihre krystallographische Untersuchung, welche auszuführen Herr Dr. **Schwantke** die Güte hatte, sehr bald unternommen werden musste. Nach diesen Untersuchungen stimmen die gemessenen Winkel innerhalb der Fehlergrenzen mit denen überein, welche Herr **Wintgen** für aus *Chelidonium majus* stammendes Homochelidonin angegeben hat. Auch treten bei beiden genau dieselben Kombinationen, sowie Zwillingsbildungen auf, sodass ihre Identität kaum einem Zweifel unterliegen kann. Die aus Eschscholtzia stammenden Krystalle sind da sie auch in chemischen Eigenschaften mit diesen übereinstimmen also als γ-Homochelidonin aufzufassen.

Da β- und γ-Homochelidonin aus derselben Lösung neben einander auskrystallisieren, kann man sie unmöglich als identisch betrachten. Durch ihre Krystallform, sowie durch ihren Schmelzpunkt sind die beiden Arten scharf charakterisiert. Die nahen Beziehungen derselben zu einander habe ich schon bei Sanguinaria-Homochelidonin durch quantitative Ueberführung des γ- in das β-Homochelidonin bewiesen. In dem oben angeführten Versuche ist nun auch die teilweise Ueberführung im entgegengesetzten Sinne gelungen, wenn auch hierzu die genauen Versuchsbedingungen noch nicht festgestellt sind.

Eine Analyse des aus Eschscholtzia hergestellten β-Homochelidonins ergab folgende Werte:

0,1540 g gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5$:
C	68,44 %	68,29 %
H	6,42 „	6,23 „

Eschscholtzia-Protopin.

Das von mir isolierte Protopin hatte in reinem Zustande den Schmelzpunkt 206—207° und zeigte die charakteristischen Farbenreaktionen mit Alkaloidreagentien. Auch dieses Protopin wurde von Herrn Dr. Schwantke untersucht, und von ihm als identisch mit dem Protopin aus Sanguinaria und aus Glaucium erklärt.

Eine ausgeführte Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,1571 g gaben 0,3908 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$:
C	67,84 %	67,98 %
H	5,58 „	5,38 „

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

145. Ueber die Alkaloide von Glaucium luteum.

Von Dr. Richard Fischer.

Die von mir untersuchten Pflanzen waren im hiesigen Botanischen Garten gezogen und zur Blütezeit gesammelt worden. Da Probst aus den Wurzeln andere Alkaloide als aus dem Kraute erhalten hatte, so wurden diese Teile auch von mir getrennt behandelt.

Die Stengel, Blätter und Blüten der frischen Pflanze wurden in einem Mörser zerstampft, mit essigsäurehaltigem Wasser im Dampfbade erhitzt, einige Tage maceriert, dann ausgepresst, und der Rückstand dann nochmals in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten, fast farblosen, wässerigen Extrakte wurden mit Ammoniak versetzt, und der sich bildende Niederschlag, welcher zum grössten Teil aus Calcium-, Magnesium- und Eisensalzen bestand und sich als alkaloidfrei erwies, absetzen gelassen. Die davon abgegossene, klare Flüssigkeit wurde nun mit Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Dampfbade bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft. Hierbei schied sich ein dunkler Niederschlag (N) aus, welcher von der Flüssigkeit abfiltriert und wie weiter unten beschrieben, verarbeitet wurde.

Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, worauf ein Niederschlag entstand, der auf einem Koliertuche gesammelt (Filtrat A), verschiedene Male mit Wasser gewaschen, und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. Hierbei bildete sich ein körniger, weisser Körper, welcher sich beim Erhitzen löste, jedoch beim Erkalten der filtrierten Lösung sich wieder als krystallinischer Brei (B) ausschied. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser wurde er in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak behandelt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand, in Essigäther gelöst, gab beim Verdunsten schön krystallisierte, rhombische Krystalle, welche bei 115° schmolzen und in Wasser etwas löslich waren. Mit Wasser erhitzt, schmolzen sie zu öligen Tropfen zusammen, um durch Zusatz von wenig Salzsäure, sich zu einer rötlichen Flüssigkeit zu lösen. Mit Soda behandelt, resultierte ein käsiger Niederschlag, welcher sich zu einer schmutzigen Masse zusammenballte. Dieses Verhalten, sowie der niedrige Schmelzpunkt liessen auf seine Identität mit dem von Probst beschriebenen Glaucin schliessen.

Das Filtrat von (B) wurde nun ammoniakalisch gemacht, wodurch ein brauner Niederschlag (C) entstand, welcher gesammelt, getrocknet und mit Chloroform behandelt wurde, in dem er teilweise löslich war. Der unlösliche Rückstand erwies sich als alkaloidfrei. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde nun mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und erst in saurer (Ca), dann in ammoniakalischer (Cb) Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Beide Chloroformrückstände wurden dann in Alkohol gelöst. Das alkalische Filtrat von (C) wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, und der Rückstand genau so behandelt wie bei (C). Hierbei war die saure Chloroform-Ausschüttelung stark rotbraun, die alkalische grün gefärbt. Die alkoholischen Lösungen der Chloroformrückstände mögen mit (Da) und (Db) bezeichnet werden.

Aus (Cb) und (Db) schieden sich stark gefärbte Krystalle aus, welche durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch ihre Krystallform und ihre Löslichkeitsverhältnisse auf Protopin hinwiesen.

Aus (Ca) und (Da) schieden sich beim Verdunsten weisse, seidenglänzende Nadeln aus, welche in Wasser löslich waren, und deren wässerige Lösung mit Silbernitrat und mit Soda Niederschläge gab. Dieses Verhalten sowie der Umstand, dass sie aus salzsaurer Lösung ausgeschüttelt worden waren, liess darauf schliessen, dass es sich um ein salzsaures Salz handelte. Mit Aceton behandelt, wurden sie von den noch anhaftenden, harzartigen Beimengungen befreit und auf einem Filter gesammelt. In Wasser gelöst, schieden sie sich durch Zusatz von Salzsäure als feine Nadelbüschel aus und wurden in dieser Weise gereinigt. Das weisse, salzsaure Salz wurde nun in Wasser gelöst und zur Herstellung der freien Base mit Soda gefällt. Es schied sich ein weisser käsiger Niederschlag aus, der sich bald zum grössten Teil zu einer rötlichen, pechartigen Masse zusammenballte, zum anderen in farblosen öligen Tröpfchen in der Flüssigkeit umherschwamm. Auch zeigte es sich, dass ein grosser Ueberschuss von Alkali nötig war, um vollständige Fällung zu bewerkstelligen, weshalb eine gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat angewendet wurde. Das ausgeschiedene Alkaloid wurde mit Aether aufgenommen, in welchem es leicht löslich war. Es handelte sich hier wie oben um noch nicht ganz reines Glaucin.

Aus den Mutterlaugen, aus denen sich das salzsaure Glaucin ausgeschieden hatte, schied sich nun eine gallertartige, fast farblose Masse aus, welche mit konzentrierter Sodalösung stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether-Rückstand war fast farblos, aber amorph. Versuche, ihn zur Krystallisation zu bringen, waren lange vergeblich. Aus alkoholischer Lösung schieden sich nur winzige Krystalle am oberen Ende des Becherglases aus. Aus Essigäther erhielt ich einige gut ausgebildete, rhombische Kryställchen, obgleich die Hauptmenge amorph blieb. Versuche, den Rückstand aus heissem Wasser umzukrystallisieren, wurden wegen der zu geringen Löslichkeit aufgegeben. Verdünnter Alkohol, sowie Mischung von Benzol und Aether führten auch nicht zum Ziele. Etwas besser gelang das langsame Verdunsten einer Lösung der Base in Essigäther, zu welcher einige Tropfen Alkohol hinzugesetzt wurden. Die ganze Masse erstarrte krystallinisch, doch waren nur wenige deutliche Krystalle sichtbar. Am besten gelang folgende Methode, die von nun an auch immer zur Reinigung von Glaucin angewendet wurde:

Das unreine Glaucin wird in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die bräunliche Lösung mit Soda stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der alles Alkaloid, aber fast gar keinen Farbstoff aufnimmt. Die nur schwach gelb gefärbe, ätherische Lösung wird durch Abdestillieren des Aethers zu der Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft und in einem langhalsigen Kolben der langsamen Verdunstung überlassen. Es scheiden sich grosse, wohlausgebildete, schwach braun gefärbte Krystalle aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether fast farblos erhalten werden können. So gereinigt, schmelzen sie bei 119—120° und bilden durchsichtige, stark lichtbrechende Tafeln und Prismen, oft von 1—2 cm Länge.

Das Filtrat (A) wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Der stark gefärbte Chloroformrückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und von etwas unlöslichem Rückstand abfiltriert, wieder alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether abdestilliert worden war, wurde der amorphe Rückstand mit Essigäther aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich beim Verdunsten fast farblose Krystalle aus, welche bei 205° schmolzen und mit Schwefelsäure violette Färbung erzeugten. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol wurden die charakteristischen Prismen, sowie die warzenförmigen Gebilde von Protopin erhalten. Aus den Mutterlaugen der Essigätherlösung schied sich noch mehr Protopin aus, sowie einige Krystalle, welche abgepresst bei 115° schmolzen und sehr leicht in Essigäther löslich waren. In dieser Weise wurden durch verschiedentliches Eindunsten der Mutterlauge und Aufnehmen mit Essigäther die letzten Spuren von Protopin entfernt, und die übrige Krystallmasse, welche sich als unreines Glaucin erwies, schliesslich in oben beschriebener Weise gereinigt.

Der Niederschlag (N) wurde mit essigsäurehaltigem Wasser extrahiert und nach dem Behandeln mit Ammoniak mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand, mit essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen, wobei eine harzartige Masse ungelöst blieb, wurde mit Soda gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Die stark fluorescierende, ätherische Lösung enthielt Protopin und Glaucin, welche in der oben beschriebenen Weise getrennt wurden.

Die von den übrigen Teilen getrennten Wurzeln wurden genau wie das Kraut extrahiert, und die sauren wässerigen Extrakte, welche nur schwach gefärbt waren, auf dem Wasserbade eingeengt. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich ein Niederschlag (F) aus, welcher mit Wasser ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt, zum Teil krystallinisch wurde. Die krystallinische Masse wurde in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag (G) gesammelt und getrocknet. Nachdem er mit Chloroform ausgezogen, und der amorphe Chloroformrückstand in Alkohol gelöst worden war, schieden sich aus dieser Lösung Krystalle von Protopin aus. Die alkoholische Mutterlauge wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels mit verdünnter Essigsäure aufgenommen, wobei etwas Harz ungelöst blieb, die saure Lösung mit Soda gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Der fast farblose, ätherische Rückstand lieferte durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol noch eine weitere, reichliche Ausbeute an Protopin.

Das Filtrat von (F) wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand war zum grossen Teil krystallinisch. Mit Alkohol behandelt, blieb die krystallinische Masse fast ungelöst, während beinahe aller Farbstoff in Lösung ging. Aus dieser Lösung schieden sich beim Verdunsten einige Protopinkrystalle aus. Die krystallinische Masse wurde in Chloroform-Alkohol gelöst. Beim Verdunsten schieden sich grosse, fast farblose Krystalle aus, die bei 206° schmolzen und die charakteristische Protopinreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gaben. Nach nochmaligem Umkrystallisieren waren die Krystalle farblos und hatten einen Schmelzpunkt von 206—207°.

Aus dem Filtrate von (G) konnten durch Ausschütteln mit Chloroform, Aufnehmen des Chloroformrückstandes mit verdünnter Essigsäure, Fällen mit Soda und Ausschütteln mit Aether, noch kleine Mengen Protopin gewonnen werden.

Selbst nach dem letzten Ausschütteln mit Chloroform zeigte die Lösung noch Alkaloidreaktion mit Kaliumquecksilberjodid; jedoch waren durch Fällen mit diesem Reagenz, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Ausschütteln des alkalisch gemachten Filtrats, keine krystallinischen Basen mehr isolierbar.

Obgleich alle Lösungen aufs sorgfältigste untersucht worden waren, war es mir nicht möglich, in irgend einem Teile derselben Chelerythrin nachzuweisen, welches nach den Angaben von Probst in den Wurzeln von *Glaucium flavum* enthalten sein soll. Da es nicht ausgeschlossen war, dass kleine Mengen dieses Alkaloids während der angeführten Operationen durch Zersetzung verloren gegangen waren, so wurden einige frische Pflanzen speziell auf Chelerythrin untersucht.

Der Saft des Krautes, sowie der Wurzel ist vollständig farblos; doch war bei einem Querschnitte der letzteren um einen inneren weissen Kern eine schmale gelbe Zone sichtbar, welche sich an der Luft rötlich färbte. Die frischen Wurzeln wurden mit Alkohol extrahiert, und dieses Extrakt wie bei der Eschscholtzia weiter behandelt. Auch hier erhielt ich eine schwach fluorescierende, ätherische Lösung, sowie schliesslich jene drei Sorten von Krystallen: farblose, gelbe und orangerote, so dass auch hier mit grosser Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit von Chelerythrin und Sanguinarin, wenn auch in sehr geringen Quantitäten, anzunehmen ist.

Trotz der angewendeten grössten Sorgfalt konnte im Filtrate (A) und im Filtrate vom Niederschlag (F) kein Homochelidonin nachgewiesen werden, so dass es scheint, als ob das Glaucin in dieser Pflanze dieses sonst in Papaveraceen so häufig vorkommende Alkaloid vertritt. Es kommen also in *Glaucium flavum* vor: im Kraute Glaucin; im Kraute sowie in der Wurzel Protopin; in der Wurzel allein mit Wahrscheinlichkeit Chelerythrin und Sanguinarin in kleinen Mengen.

Glaucin.

Probst's Beschreibung dieses Alkaloids bezieht sich auf eine noch sehr unreine Base.

Das von mir durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung erhaltene reine Alkaloid bestand aus klaren, nur schwach gelb gefärbten, gut ausgebideten, stark lichtbrechenden Prismen und Tafeln von oft beträchtlicher Grösse, doch waren sie ziemlich weich, so dass sie nur mit grosser Mühe unbeschädigt aus dem Krystallisationskolben entfernt werden konnten.

Die krystallographischen Untersuchungen, welche von Herrn Dr. Schwantke ausgeführt wurden, lieferten folgende Resultate:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältnis a:b:c = 0,5797:1:0,2718.

Die Krystalle zeigten die Kombination b (010) m (110) d (011), tafelförmig nach b und in der Richtung der c-Axe verlängert.

Ebene der optischen Axen b, erste Mittellinie a, grosser Axenwinkel.

Der Schmelzpunkt des reinen Glaucins liegt bei 119—120° (unkorr.). In siedendem Wasser wird das pulverisierte Glaucin weich und klebt zu einer gelblichen Masse zusammen, ohne jedoch vollständig zu schmelzen.

In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem etwas mehr. In Benzol und Toluol ist es schwer löslich, viel leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton und Chloroform.

Mit Säuren bildet es in Alkohol und Wasser leicht lösliche Salze. Diese, sowie das freie Alkaloid sind in reinem Zustande in zerstreutem Tageslicht ziemlich beständig, doch färben sich die unreinen Präparate, hauptsächlich in ihren Lösungen, bald rötlichbraun. Da dieses auch die Farbe der Einwirkungsprodukte von Oxydationsmitteln ist, so ist sie im obigen Falle vielleicht auch auf die oxydierende Wirkung der Luft zurückzuführen. Es empfiehlt sich, Glaucin und seine Salze in gut geschlossenen Gefässen, möglichst vor Licht geschützt, aufzubewahren.

Das reine Glaucin, in trockenem Zustande, sowie in wässeriger Lösung, ist geschmacklos. Die salzsauren und bromwasserstoffsauren Salze schmecken schwach bitter.

Glaucin ist eine sehr schwache Base, was schon daraus hervorgeht, dass es nur durch grossen Ueberschuss von kohlensauren Alkalien vollständig gefällt werden kann. Der resultierende Niederschlag ist hierbei erst weiss und käsig, ballt sich aber bald zu öligen Tropfen oder zähen, pechartigen Massen zusammen. Wird eine saure Lösung des salzsauren Salzes mit Chloroform geschüttelt, so geht das salzsaure Salz in Chloroform über. Durch diese Eigenschaft kann Glaucin leicht von dem es begleitenden Protopin getrennt werden. Die Salze des Glaucins in wässeriger Lösung reagieren neutral. Wird jedoch salzsaures Glaucin in Chloroform gelöst, worin es leicht löslich ist, so reagiert diese Lösung sauer.

Glaucin ist optisch aktiv, und zwar dreht es die Polarisationsebene stark nach rechts.

Eine Lösung, welche 5,0449 g Glaucin zu 100 ccm enthielt, gab in einer 200 mm-Röhre in einem Laurent'schen Halbschattenapparat eine Drehung von 11° 27' nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 113{,}3$.

Mit einem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, fand ich für diese Lösung $[\alpha]_D = + 114{,}1$. In gleicher Weise wie oben beobachtet, zeigte diese Lösung eine Drehung der Polarisationsebene von 5° 46' nach rechts.

Mit Quecksilberchloridlösung giebt eine salzsaure Glaucinlösung eine fast weisse Fällung, mit Gold- und Platinchloridlösung, rötliche Fällungen. Beim Erwärmen ballten sich diese Niederschläge zu harzartigen Massen zusammen, um sich nach Zusatz von Alkohol zu lösen. Aus diesen Lösungen schieden sich beim Erkalten harzartige Massen aus, jedoch keine Krystalle. Auch hatten sich aus den letzteren Lösungen metallisches Gold resp. Platin ausgeschieden. Bei einem anderen Versuch mit Quecksilberchloridlösung gelang es mir durch Zusatz von mehr Alkohol und nur gelindes Erwärmen beim Erkalten fast farblose Nadeln des Quecksilbersalzes zu erhalten. Dieselben hatten keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schmolzen zwischen 130° und 140°.

Mit Alkaloidreagentien giebt Glaucin sehr empfindliche und charakteristische Farbenreaktionen:

Mit konzentrierter Schwefelsäure wird ein Kryställchen des freien Alkaloids in der Kälte schwach gelb, um sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit zu lösen. Schon durch Stehen in einem Exsiccator während einiger Stunden wird jedoch diese Lösung schwach himmelblau; schneller und stärker gefärbt wird sie beim Erhitzen bei 100°. In letzterem Falle geht die Farbe bald in eine sehr beständige dunkelblaue bis violette über. Mit Wasser verdünnt, giebt letztere eine bräunlichrote Lösung, welche mit Ammoniak einen blauen Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag wird durch verdünnte Säuren schmutzig rotbraun gefärbt,. ohne sich zu lösen.

Wird Glaucin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Kaliumdichromat hinzugefügt, so entsteht eine grüne Färbung, welche aber bald in eine schmutzigbraune übergeht.

Wird ein Kryställchen Glaucin mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so geht eine heftige Reaktion vor sich, indem der Krystall momentan eine grüne Farbe annimmt, um sich dann sofort zu einer tief rötlich-braunen Flüssigkeit aufzulösen. Wird verdünnte Salpetersäure angewendet, so löst sich das Alkaloid erst farblos auf, doch bald beginnt diese Lösung sich zu färben, um schliesslich auch eine beständige, rotbraune Farbe anzunehmen.

Gegen Froede's Reagenz (hergestellt durch Auflösen von 0,01 g Natriummolybdat in 1,0 ccm konzentrierter Schwefelsäure) zeigt Glaucin folgendes Verhalten: Vorübergehend grün, dann blau bis tief indigoblau. Nach 15 Minuten (im Exsiccator aufbewahrt) zeigt die Lösung eine violette Färbung am Rande. Nach einer halben Stunde ist nur noch in der Mitte ein dunkelblauer Fleck sichtbar; nach aussen hin wird die Lösung heller, dann folgt ein violetter Ring und schliesslich am Rande ist nur noch eine bräunliche Färbung sichtbar. Nach 16 Stunden war die Lösung nur noch schwach violett gefärbt, nach 24 Stunden nur noch schieferfarbig.

Mit **Mandelin's** Reagenz (0,005 g Ammoniumvanadat in 1,0 ccm konzentrierter Schwefelsäure) behandelt treten folgende Farbenerscheinungen auf: Zuerst wird die Lösung hell-, dann tiefgrün. Nach 15 Minuten wird die Lösung in der Mitte tiefblau; nach dem äusseren Rande zu erscheint sie violett, um nach noch weiteren 15 Minuten am Rande rotbraune Färbung zu zeigen. Nach 16 Stunden ist die ganze Lösung schön violett. An der feuchten Luft geht diese Färbung rasch in eine rotbraune über.

Wird eine Spur Glaucin mit **Erdmann's** Reagenz (sechs Tropfen Salpetersäure sp. G. 1,25 wurden mit 100 ccm Wasser vermischt und von dieser Lösung 10 Tropfen zu 20 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt) versetzt, so färbt sich die Lösung erst hellblau, geht dann in eine dem Berlinerblau entsprechende Farbe und nach einer halben Stunde in grünlichblau über. Diese letztere Farbe ist sehr beständig.

Die salzsauren Lösungen des Glaucins wirken nicht reduzierend auf Ferrichloridlösung, die mit Ferricyankalium versetzt ist, ebenso nicht auf jodsaures Kalium.

Gegen die allgemeinen Alkaloidfällungsmittel ist Glaucin ziemlich empfindlich. Die Reaktionsfähigkeit in verschiedener Verdünnung ist hier zusammengestellt:

Lösung 1:1000.

(Mittels Salzsäure in Lösung gebracht.)

1. Quecksilberjodidjodkalium . .	weisser	Niederschag
2. Jodjodkalium	ziegelroter	„
3. Wismuthjodidjodkalium . . .	„	„
4. Kadmiumjodidjodkalium . . .	weisser	„
5. Gerbsäure	grauer	„
6. Phosphomolybdänsäure	weisser	„
7. Phosphowolframsäure	„	„

Lösung 1:10,000.

1. Quecksilberjodidjodkalium	schwacher	weisser	Niederschlag.
2. Jodjodkalium	„	roter	„
3. Wismuthjodidjodkalium .	„	„	„
4. Kadmiumjodidjodkalium .	„	weisser	„

5. Gerbsäure	grauer Niederschlag.
6. Phosphomolybdänsäure	weisse Trübung.
7. Phosphowolframsäure	„ „

Lösung 1:100,000.

1. Quecksilberjodidjodkalium	schwache Trübung,
2. Jodjodkalium	rötliche „
3. Wismuthjodidjodkalium	„ „
4. Kadmiumjodidjodkalium	keine Reaktion.
5. Gerbsäure	Trübung.
6. Phosphomolybdänsäure	keine Reaktion.
7. Phosphowolframsäure	„ „

Bei Verdünnungen von 1:1,000,000 zeigte keine der oben genannten Reagentien mehr eine Reaktion.

Bei 100° verlor Glaucin nichts an Gewicht, doch färbte es sich dabei etwas braun, weshalb zu den Elementaranalysen die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz angewendet wurde. Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0,1688 g gaben 0,4389 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.
II. 0,1678 „ „ 0,4355 „ „ „ 0,1091 „ „
III. 0,1619 „ „ 0,4204 „ „ „ 0,1048 „ „

IV. 0,1596 g auf nassem Wege nach Fritsch verbrannt, gaben 0,4162 g CO_2 und 0,00630 g N (es wurden verbraucht 4,50 ccm $^n/_{10}$ HCl).

V. 0,1642 g, auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,4282 g CO_2 und 0,00644 g N (es wurden verbraucht 4,60 ccm $^n/_{10}$ HCl).

VI. 0,1554 g (direkt im Rohr mit CuO gemischt) gaben 0,4045 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	70,91 %	70,78 %	70,82 %	71,12 %	71,12 %	70,99 %
H	7,46 „	7,22 „	7,19 „	—	—	7,10 „
N	—	—	—	3,94 „	3,92 „	—

Diese Werte lassen sich sehr gut beziehen auf die Formel $C_{21}H_{25}NO_4$, welche verlangt

C	H	N
70,99 %	7,05 %	3,94 %.

Salzsaures Glaucin: $C_{21}H_{25}NO_4$, HCl + $3H_2O$. Wird noch unreines Glaucin mit verdünnter Salzsäure behandelt und durch Erwärmen gelöst, so scheidet sich aus dieser rötlich gefärbten Lösung beim Erkalten eine reichliche Menge fast weisser, zu Büscheln gruppierter, feiner Nadeln aus. Werden diese auf einem Filter gesammelt, abgesaugt, und mit wenig Alkohol oder Aceton gewaschen, so sehen sie rein weiss aus, doch beim Trocknen im Exsiccator schrumpfen sie zu einer hornartigen, rötlich gefärbten Masse zusammen. Diese wurde zur weiteren Reinigung in wenig heissem Alkohol gelöst und die Lösung dann mit der zweifachen Menge Essigäther (in welchem das Salz fast unlöslich ist) gemischt. Beim Erkalten und beim späteren Verdunsten schieden sich weisse, seidenglänzende Krystallmassen aus, welche sich als reines salzsaures Glaucin erwiesen.

Andere Methoden der Darstellung führten schlechter zum Ziel. Wird durch eine ätherische Glaucinlösung Salzsäuregas geleitet, so entsteht sofort ein gallertartiger Niederschlag, welcher auf Zusatz von Alkohol sich löst. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt jedoch nur ein amorpher Rückstand. Auch aus einer Lösung des Glaucins in absolutem Alkohol, welche durch Einleiten von Salzsäuregas angesäuert und dann mit Aether überschichtet war, schieden sich beim Stehen keine Krystalle aus.

Reines salzsaures Glaucin löst sich leicht in Wasser und in Alkohol zu farblosen Lösungen auf, welche sich aber an der Luft, hauptsächlich bei Einwirkung des Tageslichts, rötlichbraun färben. Aus seinen konzentrierten wässerigen Lösungen wird es durch Zusatz von starker Salzsäure gefällt.

Bei 100° erhitzt, verlor das lufttrockene Salz 11,6% an Gewicht, entsprechend drei Molekülen Krystallwasser, ohne hierdurch seine Farbe zu ändern.

0,2038 g verloren 0,0237 g = 11,6%
0,2278 „ „ 0,0260 „ = 11,4 „
Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl + 3H_2O = 11,02\%$.

Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Krystalle lag bei 232° (unkorr.), doch fingen sie schon bei 220° an, sich grün zu färben und schrumpften dann vor dem Schmelzen stark zusammen.

I. 0,1801 g gaben 0,0642 g AgCl = 0,0163 g HCl = 9,06% HCl.
II. 0,2018 „ „ 0,0715 „ „ = 0,0181 „ „ = 9,01 „ „
Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl = 9,19\%$.

Bromwasserstoffsaures Glaucin: $C_{21}H_{25}NO_4$, HBr. Zur Darstellung dieses Salzes wurde Glaucin in Alkohol gelöst, die Lösung mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und Essigäther hinzufügt bis ein starker Niederschlag, aus winzigen Kryställchen bestehend, eintrat. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und die rötliche Masse aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich schwach rosa gefärbte Krystallnadeln aus, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren. In heissem Alkohol gelöst, färben sie sich, wohl infolge teilweiser Zersetzung, rasch rotbraun; doch können durch Zusatz von wenig frisch geglühter Tierkohle die Lösungen, sowie die daraus erzielten Krystalle fast farblos erhalten werden.

Bei 200° fangen die Krystalle an sich grün zu färben; noch höher erhitzt, schrumpfen sie stark zusammen, um bei 235° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen.

Bromwasserstoffsaures Glaucin ist viel schwerer in Alkohol und in Wasser löslich als das entsprechende salzsaure Salz.

I. 0,2130 g gaben 0,0916 g AgBr = 0,0394 g HBr = 18,49 %.
II. 0,2068 „ „ 0,0887 „ „ = 0,03823 „ „ = 18,49 „
Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HBr$ = 18,58 %.

Eine Elementaranalyse des bromwasserstoffsauren Salzes gab folgende Werte:

0,1620 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,3416 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HBr$:
C	57,51 %	57,79 %
H	6,02 „	5,96 „

Einwirkung von Jodmethyl auf Glaucin.

1,0 g Glaucin wurde in 4,0 ccm Methylalkohol gelöst, und diese Lösung in einer Druckflasche mit einem reichlichen Ueberschuss von Jodmethyl gemischt. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich reichliche Mengen von fast farblosen Krystallen aus, von welchen nach 24 Stunden die Mutterlauge abgegossen wurde; die Krystalle wurden mehrmals mit Methylalkohol abgespült und dann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Es schieden sich fast farblose Krystalle aus, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren. Sie schmolzen bei 216°, färbten sich aber schon bei 210° schwach braun. In heissem Wasser sowohl wie in heissem Alkohol waren sie mässig leicht löslich. Auch waren sie löslich in Chloroform, doch wurde diese Lösung an der Luft rasch gelb.

Zur Charakterisierung der Base schien die Jodbestimmung ausreichend.

0,2093 g der Substanz gaben 0,0990 g AgJ = 0,05349 g J = 25,56 %.
Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot CH_3J$ = 25,55 %.

Zur Entscheidung der Frage, ob in Glaucin eine tertiäre oder sekundäre Base vorlag, wurde ein Teil der Verbindung in heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit Soda behandelt. Beim Erkalten schieden sich stark lichtbrechende Krystalle aus, welche sich durch ihren Schmelzpunkt als unveränderte Substanz erwiesen. Die alkalische Mutterlauge wurde erst mit Aether ausgeschüttelt, welcher nichts aufnahm, dann mit Chloroform. Die Chloroformlösung hinterliess einen bräunlichen Rückstand, welcher in Wasser löslich war, neutral reagierte, und mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber erzeugte. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, erhielt ich schwach braun gefärbte Krystalle der ursprünglichen Jodmethylverbindung.

Glaucin wäre also als tertiäre Base, und obige Verbindung, $C_{21}H_{25}NO_5 \cdot CH_3J$, als Glaucinmethyljodid aufzufassen.

Methoxylbestimmung.

Diese Bestimmungen wurden nach der Methode von Zeissel, aber mit einem etwas modifizierten Apparate, ausgeführt. Schon kurze Zeit nach Beginn des Erhitzens trübte sich die Silberlösung in der ersten der beiden Drechsel'schen Flaschen, und nach beendigter Reaktion hatte sich ein beträchtlicher Niederschlag der weissen krystallinischen Verbindung von Silbernitrat mit Jodsilber gebildet. Von diesem wurde das Jodsilber in der von Zeissel vorgeschriebenen Weise abgeschieden und gewogen.

In den ersten beiden Bestimmungen waren kleine Verluste eingetreten, die dritte Bestimmung verlief jedoch vollkommen normal.

I. 0,2090 g gaben 0,5231 g AgJ = 0,069 g (OCH_3).
II. 0,2470 „ „ 0,6378 „ „ = 0,08442 „ „
III. 0,1764 „ „ 0,4686 „ „ = 0,06181 „ „

Gefunden:			Berechnet für
I.	II.	III.	4 Methoxylgruppen:
33,13 %	34,18 %	35,16 %.	34,93 %.

Glaucin dürfte also als $C_{17}H_{18}(OCH^3)_4N$, oder als Tetramethyläther der Verbindung $C_{17}H_{17}NO_4$ aufzufassen sein.

Bei der Ausführung der obigen Bestimmungen löste sich das Glaucin in der Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen auf, doch bald schieden sich aus dieser Lösung feine weisse, glänzende Krystallnadeln aus. Nach beendigter Reaktion wurden diese auf einem Filter gesammelt und mehrmals mit Alkohol gewaschen. So gereinigt zeigten die Krystalle nur noch eine ganz schwache gelbliche Färbung. Sie schmolzen unter Zersetzung bei 225—235°. In Wasser waren sie leicht, in Alkohol schwerer löslich, doch traten in diesen Lösungen an der Luft bald Färbungen ein. Bei einem Versuch, sie aus heissem Wasser umzukrystallisieren, färbte sich die Lösung erst grün, dann braun. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich einige gut ausgebildete, dunkle, rötlich durchscheinende Krystalle aus, die auch zwischen 225—235° schmolzen.

Zur Charakterisierung des Körpers wurde eine Jodbestimmung ausgeführt. Hierbei zeigte es sich, dass die Substanz stark reduzierend auf Silberlösung wirkt, weshalb die Fällung in stark salpetersaurer, heisser Lösung ausgeführt werden musste.

0,1580 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben 0,0866 g AgJ = 0,46801 g J = 29,62 %.

Berechnet für $C_{17}H_{18}(OH)_4N \cdot HJ$ = 29,74 %.

Obiger Körper ist also das jodwasserstoffsaure Salz der Base $C_{17}H_{18}(OH)_4N$, als deren Tetramethyläther das Glaucin anzusehen ist.

Glaucium-Protopin.

Das von mir aus Glaucium isolierte reine Protopin unterschied sich in keiner Weise von dem aus Sanguinaria und aus Eschscholtzia gewonnenen. Vielleicht infolge von weniger harzartigen Beimengungen konnte das noch unreine Protopin viel leichter in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden, als dies bei den anderen der Fall war. Die Hauptmenge wurde sofort krystallinisch erhalten, und nur bei der Trennung eines Gemisches von Protopin und Glaucin trat die sonst so häufig vorkommende Form von Warzen auf.

Dagegen waren die Krystalle in noch unreinem Zustande stark gefärbt, bisweilen fast schwarz und konnten nur durch oftmaliges Umkrystallisieren wasserhell erhalten werden.

Der Schmelzpunkt des reinen Protopins lag auch hier bei 206—207°. Bei 100° erlitt es keinen Gewichtsverlust. Zur weiteren Identifizierung wurden auch diese Krystalle von Herrn Dr. **Schwantke** gemessen und von ihm als identisch mit den beiden anderen Protopinarten erklärt.

Die ausgeführten Analysen gaben folgende Werte:

I. 0,1574 g gaben 0,3917 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

II. 0,1486 „ „ 0,3713 „ „ „ 0,0756 „ „

III. 0,1709 g nach **Kjeldahl** ausgeführt gaben 0,00612 g N (verbraucht wurden 4,83 ccm $^{n}/_{10}$ HCl).

	Gefunden:			Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$:
C	67,87 %	68,14 %	—	67,98 %
H	5,71 „	5,65 „	—	5,38 „
N	—	—	3,93 %	3,96 „

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

146. Ueber die Alkaloide von Chelidonium majus.

Von Dr. M. Wintgen.[1])

Im Anschluss an die Arbeiten von A. Hentschke[2]) und von F. Selle[3]), hatte Herr J. A. Tyrer[4]) auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat E. Schmidt während des Wintersemesters 1896/1897 begonnen, sich von neuem mit dem Chelidonin und den Chelidoniumbasen zu beschäftigen. Leider setzte der Tod den Untersuchungen Tyrer's ein jähes Ziel, so dass dieselben unvollendet blieben. Es war daher notwendig, jene Arbeiten abermals aufzunehmen, um dieselben zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

Die vorliegenden Untersuchungen bezwecken zunächst das Verhalten des Chelidonins gegen verschiedene Agentien aufzuklären, um an der Hand der bezüglichen Beobachtungen nach Möglichkeit einen Einblick in die chemische Konstitution dieser in der Neuzeit arzneilich angewendeten Base zu gewinnen. Weiter sollten auch die übrigen Chelidoniumbasen, mit denen sich früher bereits A. Henschke, F. Selle und G. Koenig[5]) experimentell beschäftigt hatten, in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden. Das Gleiche gilt von den Alkaloiden von *Glaucium luteum* und von *Eschscholtzia californica.* Die nach letzterer Richtung erzielten Resultate konnten jedoch nur als vorläufige betrachtet werden, da das vorliegende Untersuchungsmaterial zu einer eingehenderen Prüfung nicht ausreichte.

I. Chelidonin.

Als Material für diese Untersuchungen standen mir 8 g schwach gelb gefärbter Chelidoninkrystalle, welche von den früheren Arbeiten herrührten, sowie 80 g von E. Merck in Darmstadt bezogenes Chelidonin zur Verfügung. Letzteres bildete ein weisses, klein krystallinisches Pulver. Beide Alkaloide liessen sich leicht durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol, oder aus Alkohol allein, in farblose, monokline, bei 135—136° C. schmelzende Krystalle verwandeln.

---

[1]) Inaugural-Dissertation Marburg 1898.

[2]) Dieses Archiv 1888, 624.

[3]) Ibidem 1890, 96 u. 441.

[4]) Apoth.-Ztg. 1897.

[5]) Dieses Archiv 1893, 145.

Die in der Litteratur über den Krystallwassergehalt des Chelidonins vorliegenden Angaben zeigen gewisse Verschiedenheiten. Während Eykman[1] bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,2—0,7 %, bei 125° C. von 3,0—4,4 % feststellte, fand Will bei 100° 4,89 % und Henschke bei derselben Temperatur 3,6 %, bei 120—125° C. 4,8 % H^2O. Die nachstehenden Resultate stimmen mit denen von Eykman überein, indem bei 100° ein Gewichtsverlust von 0,73—0,81 %, bei 115—120° dagegen von 4,73—4,83 % konstatiert wurde. Da bei 125° sich das Chelidonin etwas bräunt, so nahm Henschke an, dass bei dieser Temperatur bereits eine Zersetzung desselben stattfinde. Letztere scheint sich jedoch nur in geringem Umfange zu vollziehen, da durch Auflösen in Alkohol auch aus einer bei 120° getrockneten Probe die charakteristischen, allerdings schwach gelb gefärbten Chelidoninkrystalle wieder erhalten werden konnten. Jedenfalls geht aus obigen Beobachtungen hervor, dass das Chelidonin sein Krystallwasser erst bei einer über 100° liegenden Temperatur vollständig abgiebt.

Es verloren: 1. 0,3084 g bei 100° 0,0025 g H^2O = 0,81 %; bei 115 bis 120° 0,0146 g = 4,73 %.

2. 0,3144 g verloren bei 100° 0,0023 g = 0,73 %; bei 115—120° C. 0,0153 g = 4,83 %.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$:
H^2O	4,73	4,83	4,85.

Die Analyse des lufttrockenen Chelidonins ergab folgende Werte:

1. 0,2783 g lieferten 0,6571 g CO^2 und 0,1436 g H^2O.

2. 0,1328 g auf nassem Wege nach P. Fritsch verbrannt lieferten 0,3163 g CO^2; das daraus gebildete Ammoniak sättigte 3,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$:
C	64,40	64,61	64,70
H	5,73	—	5,66
N	—	3,62	3,77.

Diese Daten stimmen mit denen überein, welche von A. Henschke, F. Selle und A. Tyrer (l. c.) für diese Base ermittelt wurden.

Der Versuch, auf maſsanalytischem Wege die Molekulargrösse des Chelidonins zu ermitteln, und zwar durch Lösen desselben in $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure und Rücktitration mit $^1/_{100}$ N.-Kalilauge, unter Anwendung von Jodeosin als Indikator, ergab nur ein negatives Resultat. Das Chelidonin zählt zu den wenigen, bisher bekannten, unter Anwendung von Jodeosin, nicht titrierbaren Alkaloiden; die freie Base wird bei der Rücktitration durch die Kalilauge gefällt, bevor das Jodeosin die Endreaktion anzeigt.

---

[1] Tokio Daiguka X.

Die Salze des Chelidonins sind von A. Henschke und F. Selle (l. c.) bereits eingehend untersucht, ich beschränkte mich daher darauf, ein von E. Merck-Darmstadt in den Handel gebrachtes Chelidoninphosphat zu analysieren und das Chelidoninhydrojodid darzustellen.

0,3016 g Chelidoninphosphat ergaben, nach Abscheidung des Chelidonins durch Ammoniak, 0,1522 g $Mg^2P^2O^7$.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^5, H^3PO^4$:
H^3PO^4 21,95	21,73.

Zur Darstellung des Chelidoninhydrojodids gab eine zur Zeit der Ausführung dieser Untersuchungen erschienene Notiz von N. A. Orloff[1]) Veranlassung, nach welcher das Chelidonin in saurer Lösung mit Jodkalium ein gelb gefärbtes Salz liefern soll. Diese Angabe mussten befremden, da alle bisher bekannten Salze des Chelidonins ungefärbt sind. Bei der Prüfung dieser Angaben hat sich dann auch herausgestellt, dass dieselbe eine irrtümliche ist. Jodkalium rief in saurer Lösung des reinen Chelidonins eine vollkommen weisse Fällung hervor, welche sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblose, gut ausgebildete Krystalle verwandeln liess. Allerdings erwies sich das gefällte und das umkrystallisierte Salz, wie viele andere Hydrojodide als sehr lichtempfindlich, so dass es unter dem Einfluss von Luft und Licht rasch eine gelbe Farbe annahm. Auf dieses Verhalten dürfte wohl die irrtümliche Angabe Orloff's zurückzuführen sein.

0,2328 g dieses Hydrojodids lieferten 0,1146 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^5, HJ$:
J 26,58	26,40.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin.

Henschke (l. c.) hatte durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem Molekül dieses Alkaloids konstatiert, dabei jedoch gleichzeitig eine Abspaltung von H^2O beobachtet. Mangel an Material gestatteten jedoch damals nicht, diese Reaktion weiter zu verfolgen. Die von Henschke seiner Zeit in Aussicht gestellte Wiederholung dieses Versuches nahm daher erst Tyrer (l. c.) vor. Hierbei konnte zwar ebenfalls der Eintritt einer Acetylgruppe, nicht dagegen eine gleichzeitige Abspaltung von Wasser festgestellt werden. Das von Tyrer isolierte Acetyl-Chelidonin schmolz bei 159° C., wogegen die von Henschke gewonnene Anhydroverbindung schon bei 150° C. sich verflüssigte. Zur Aufklärung dieser verschiedenartigen Beobachtungen wurden 3 g Chelidonin 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am

---

[1]) Pharm. Ztg. f. Russl. 36, 214.

Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde hierauf durch Verdampfen verjagt und der Rückstand schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise blättchenförmige, bei 160—161° C. schmelzende Krystalle.

Wurde das Chelidonin mit dem Essigsäureanhydrid auf der Asbestpappe zum Sieden erhitzt, so wurden graue, warzenförmige, bei 147—148° schmelzende Krystalle erhalten, die auch beim weiteren Umkrystallisieren sich nur in Krusten abschieden. Ob in diesem Produkte die von Henschke beschriebene Anhydroverbindung vorlag, mag zunächst dahingestellt bleiben.

0,2316 g der bei 160—161° C. schmelzenden Verbindung lieferten 0,5689 g CO^2 und 0,1102 g H^2O.

Gefunden:		Berechnet für $C^{20}H^{19}(C^2H^3O)NO^5$:
C	67,01	66,83
H	5,28	5,31.

Die Bestimmung des Acetyls nach der Methode von Schiff durch Kochen mit Magnesiumoxyd, lieferte keine befriedigenden Resultate. Zweckmässiger erwies sich in diesem Falle die folgende Methode: 0,2236 g Substanz wurden mit Sodalösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, die Mischung alsdann mit Phosphorsäure angesäuert und die Flüssigkeit, nach Entfernung der Kohlensäure, hierauf im Dampfstrome bis zur neutralen Reaktion destilliert. Die ersten 250 ccm Destillat erforderten 4,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, die weiteren Destillate (150 ccm) noch 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge zur Sättigung.

Gefunden:		Berechnet für $C^{20}H^{18}(C^2H^3O)NO^5$:
C^2H^3O	11,07	10,88.

Diese Daten stimmen mit denen überein, welche Tyrer seiner Zeit für das Monoacetyl-Chelidonin ermittelte.

Golddoppelsalz. Gelber, amorpher, bei 155° C. schmelzender Niederschlag.

0,2562 g enthielten 0,0677 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C^{20}H^{18}(C^2H^3O)NO^5, HCl + AuCl^3$:
Au	26,43	26,72.

Platindoppelsalz. Gelblich-weisser, amorpher bei 204° C schmelzender Niederschlag.

0,2732 g enthielten 0,0438 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C^{20}H^{18}[C^2H^3O]NO^5, HCl)^2PtCl^4$:
Pt	16,04	16,22.

Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Chelidonin.

Chelidonin wurde mit der doppelten Menge Benzoesäureanhydrid eine Stunde lang im Dampfbade erhitzt, die erkaltete Masse alsdann mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und das Ungelöste schliesslich aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise zunächst gelbe, bei 206° C. schmelzende Krystalle, die jedoch durch Umkrystallisieren leicht farblos erhalten werden konnten. In letzterer Gestalt schmolz das Reaktionsprodukt bei 210—211° C.

0,1752 g Substanz lieferten 0,4567 g CO^2 und 0,0802 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{20}H^{18}(C^7H^5O)NO^5$:
C	71,12	70,98
H	5,08	5,05.

Diese Daten stehen mit denen, welche Tyrer (l. c.) für Monobenzoyl-Chelidonin ermittelte, im Einklang.

Aus dem Verhalten des Chelidonins gegen Essigsäureanhydrid und gegen Benzoesäureanhydrid geht hervor, dass dieses Alkaloid eine Hydroxylgruppe enthält, deren Wasserstoffatome unter obigen Bedingungen leicht gegen Acetyl, bez. Benzoyl ausgetauscht wird.

Reduktionsversuche.

Die Versuche, das Chelidonin durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* in eine Hydroverbindung überzuführen, haben nur ein negatives Resultat ergeben.

Sowohl Natriumamalgam, als auch metallisches Natrium, letzteres in die siedende Lösung des Chelidonins in absolutem Alkohol eingetragen, erwiesen sich ohne Einwirkung. In beiden Fällen konnte unverändertes Chelidonin in dem charakteristischen, bei 135° C. schmelzenden Krystallen aus den Reaktionsprodukten wieder isoliert werden. Auch das Drehungsvermögen dieses Chelidonins stimmte mit dem des naturellen überein.

Eine alkoholische Lösung 1:100 bereitet vom spezif. Gew. 0,8141 lenkte bei 20° C. im Laurent'schen Halbschattenapparate, im 200 mm-Rohre den polarisierten Lichtstrahl um + 2° 27′ ab; hieraus ergiebt sich:

$$\alpha_{[D]} = +150^{0}\,29'.$$

Auch die Oxydationsversuche, welche unter Anwendung von Baryumpermanganat in schwach alkalischer Lösung ausgeführt wurden, ergaben keine greifbaren Resultate. Das Gleiche gilt von der Einwirkung rauchender Salzsäure bei 150—160° C. Aus dem schwarzen, kohligen Reaktionsprodukte konnte nur eine geringe Menge unveränderten Chelidonins isoliert werden. Druck, von gasförmigen Zersetzungsprodukten herrührend, konnte in dem Einschmelzrohre nicht wahrgenommen werden.

Verhalten des Chelidonins gegen Brom.

A. Henschke (l. c.) beobachtete, dass beim Zusatz von wenig Brom zu einer Lösung von Chelidonin in Chloroform bereits eine Gelbfärbung eintrat, so dass eine Bromierung unter diesen Bedingungen wohl kaum stattgefunden haben konnte. Wesentlich anders gestaltet sich jedoch das Resultat, wenn das Brom in wässeriger Lösung zur Einwirkung gelangt.

Fügt man zu einer etwa einprozentigen Lösung des Chelidonins in verdünnter Schwefelsäure Bromwasser im Ueberschuss, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag eines Perbromids aus. Letzteres resultiert nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Chorcalcium und Aetzkalk als ein gelbes, amorphes, leicht zersetzliches und infolgedessen schwach nach Brom riechendes Pulver. Die maſsanalytische Bestimmung des als Perbromid angelagerten Broms lieferte auf jodometrischem Wege 24,49, 20,18, und 20,11% Br; eine Verbindung der Formel $C^{20}H^{18}BrNO^4, HBr + 2 Br$ würde für 2 Atome angelagerten Broms 23,77 % verlangen.

In alkoholischer Lösung wird das Chelidoninperbromid sowohl durch Natriumamalgam, als auch durch Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure zu Monobromchelidonin reduziert. Eine Bildung von Chelidonin oder einer damit isomeren Base konnte hierbei nicht beobachtet werden. Dasselbe Monobromchelidonin wird auch gebildet, wenn man die alkoholische Lösung des Perbromids längere Zeit erwärmt, oder dieselbe mit Schwefelwasserstoff behandelt, die filtrierte Flüssigkeit eindampft und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak fällt.

Monobromchelidonin: $C^{20}H^{18}BrNO^5$, bildet nach wiederholter Umkrystallisation aus Essigäther schwach gelbe, bei 230° C. unter Zersetzung schmelzende Krystalle. Letzteres beginnt bereits bei 225° C. Das Monobromchelidonin löst sich in verdünnten Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, auf. Die alkoholische Lösung reagiert nicht auf Silbernitrat.

1. 0,1835 g Substanz lieferten nach Carius 0,0795 g AgBr.
2. 0,170 g Substanz lieferten 0,3499 g CO^2 und 0,0664 g H^2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{18}BrNO^5$:
Br	18,43	—	18,52
C	—	56,14	55,55
H	—	4,35	4,17.

Platinsalz. Amorpher, schwach gelber, bei 231° C. (getrocknet) schmelzender Niederschlag.

0,2128 g verloren bei 100° 0,0078 g an Gewicht und lieferten 0,031 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C^{20}H^{18}BrNO^{5}, HCl)^{2}PtCl^{4} + 3H^{2}O$:
$H^{2}O$	3,71	4,12
Pt	14,65	14,65.

Goldsalz. Gelbes, amorphes, bei 157—158° C. schmelzendes Pulver.

0,21 g lieferten 0,053 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C^{20}H^{18}BrNO^{5}, HCl + AuCl^{3}$:
Au	25,24	25,48.

Durch 3stündiges Erhitzen von Chelidonin mit Jod in alkoholischer Lösung konnte dieser Base kein Wasserstoff entzogen und keine Bildung von Dehydrochelidonin konstatiert werden.

Verhalten des Chelidonins gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Das Chelidonin enthält nach den Untersuchungen von Herzig und Meyer die Gruppe $N \cdot CH^{3}$, es war daher zu erwarten, dass auch dieses Alkaloid, entsprechend anderen $N \cdot CH^{3}$ enthaltenden Basen, durch $H^{2}O^{2}$ in ein Peroxyd verwandelt werden würde. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Zur Orientierung über den Reaktionsverlauf wurden zunächst 0,5 g Chelidonin in möglich wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und die erkaltete Lösung mit 20 ccm käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach 24 stündigem Stehen hatten sich einige tafelförmige Krystalle ausgeschieden, die sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter löslich in verdünntem Alkohol und verdünnter Schwefelsäure waren. Diese Krystalle, welche bei 250° C. noch nicht schmolzen, erwiesen sich frei von Schwefelsäure. Die Mutterlauge lieferte bei längerem Stehen keine weiteren Krystallisationen; auch beim Eindampfen und beim Verdunsten im Vakuum war letzteres nicht der Fall, dagegen deutete das Auftreten einer starken Gelbfärbung auf eine anderweitige Zersetzung des Chelidonins hin. Ammoniak schied jedoch aus dieser Flüssigkeit nur unverändertes Chelidonin wieder ab.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches in grösserem Maſsstabe konnte nach Verlauf von 48 Stunden auch nur eine Ausbeute von 10—15% einer neuen Verbindung erzielt werden. Eine Vermehrung oder Verminderung des angewendeten Wasserstoffsuperoxyds änderte an dem Resultat nichts. Dagegen lieferte das durch Ammoniak aus den Mutterlaugen ausgeschiedene Chelidonin bei erneuter Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd stets neue Mengen dieses Oxydationsproduktes.

Bei 100° verlor diese Verbindung nichts an Gewicht. Die Analysen derselben ergaben folgende Daten:

1. 0,1864 g lieferten 0,4284 g CO^{2} und 0,0905 g $H^{2}O$
2. 0,2324 „ „ 0,5290 „ „ „ 0,1166 „ „
3. 0,2037 „ „ 0,4630 „ „ „ 0,1022 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{20}H^{19}NO^{6} + H^{2}O$:
C	62,68	62,09	62,03	62,02
H	5,69	5,57	5,59	5,43.

Nach diesen Daten würde das Chelidonin: $C^{20}H^{19}NO^{5} + H^{2}O$, bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ein Atom Sauerstoff aufgenommen haben. Um zu konstatieren, ob dieses Sauerstoffatom zur Bildung einer OH-Gruppe Veranlassung gegeben habe, wurde dieses Oxychelidonin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Das Oxychelidonin wurde hierbei nur langsam gelöst; die allmählich erzielte Lösung nahm alsdann eine gelbe, orange und schliesslich blutrote Färbung. Nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids resultierte eine rote, harzartige Masse, aus der bisher ein krystallisierbarer Körper nicht isoliert werden konnte.

Besseren Aufschluss als die Acetylierung lieferte über die Natur des aufgenommenen Sauerstoffs die Ueberführung dieses Oxychelidonins in ein Golddoppelsalz. Letzteres bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, blutrote, büschelförmig gruppierte Nadeln, die sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und den Goldgehalt als Chelidoningoldchlorid erwiesen.

0,1971 g enthielten 0,0599 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C^{20}H^{19}NO^{5}, HCl + AuCl^{3}$:
Au	28,36	28,39.

Die freie Base, welche aus diesem Goldsalz isoliert wurde, ergab sich durch die Krystallform, den Schmelzpunkt und das optische Verhalten als unverändertes Chelidonin. Die Ueberführung des Oxychelidonins in das Golddoppelsalz hatte somit schon genügt, um das sechste Sauerstoffatom wieder abzuspalten. Es kann letzteres somit nicht als OH-Gruppe, sondern nur in einer labilen Bindungsform, in dem Molekül des Oxychelidonins enthalten sein. Diese Annahme findet eine Bestätigung durch die Untersuchungen von Wolffenstein und Wernick¹), welche nach Abschluss dieser Versuche zur Publikation gelangten.

Wolffenstein und Wernick führten den Nachweis, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die an Stickstoffatom

---

¹) Ber. d. chem. Ges. 31, 1553.

alkylierten Pyridinbasen die Alkylgruppe nicht in eine Oxyalkylgruppe verwandelt wird, wie es von **Merling** angenommen wurde, sondern dass hierbei eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an das Stickstoffatom in peroxydartiger Bindung erfolge. Durch diese Bindungsweise erklärt es sich einesteils, dass diese Oxydationsprodukte durch Behandeln mit salpetriger oder schwefliger Säure, sowie durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff wieder in die Ausgangsmateriale durch Desoxydation verwandelt werden, andernteils, dass dieselben als freie Basen aus Jodkaliumlösung Jod abscheiden.

Auch das Oxychelidonin konnte durch Einwirkung von schwefliger Säure oder von Wasserstoff im statu nascendi leicht in Chelidonin wieder verwandelt werden, dagegen war eine Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch dasselbe nicht zu konstatieren[1]).

Optisches Verhalten des Chelidonins.

Ueber das optische Verhalten des Chelidonins in seinen Salzen liegen in der Litteratur bisher keine Angaben vor. Die Bestimmungen der optischen Konstanten dieser Base schien von Interesse zu sein, um mit Hilfe derselben die Identität des bei den verschiedenen Reaktionen zurückgewonnenen Chelidonins mit dem naturellen Produkte zu entscheiden. Es hat sich hierbei ergeben, dass die Stärke des Drehungsvermögens einesteils von der Natur des Lösungsmittels, andernteils von der Konzentration der Lösung beeinflusst wird.

Für die freie, lufttrockene Base wurde ermittelt:

1. 1,0 g zu 50 g 96 % Alkohol gelöst; im 100 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 0,816
+ 1° 53′; daraus berechnet sich
$[\alpha]_D$ = + 115° 24′.

2. 1 g zu 50 g Chloroform gelöst; im 100 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 1,477
+ 1° 44′; $[\alpha]_D$ = + 117° 21′.

3. 1 g : 100 ccm Alkohol von 96 % gelöst; im 200 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 0,8141
+ 2° 27′; $[\alpha]_D$ = + 150° 59′.

4. Chelidonin aus dem mit H^2O^2 behandelten Produkt durch Fällen mit Ammoniak und Aufnahme mit Alkohol zurückgewonnen:
1,0 : 100 ccm Alkohol gelöst; im 200 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 0,8142
+ 2° 25′; $[\alpha]_D$ = + 148° 43′.

---

[1]) Das Oxychelidonin würde sich in letzterer Beziehung dem vor kurzem von **Freund** und **Friedmann** beschriebenen, in ähnlicher Weise dargestellten **Oxycytisin**: $C^{11}H^{14}N^2O^2$ (Ber. d. chem. Ges. 34, 615), zur seite stellen. **E. Schmidt.**

5. Chelidonin, nach Behandeln mit Natriumamalgam zurückgewonnen:
1,0 : 100 ccm Alkohol gelöst; im 200 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 0,8141
+ 2° 27′; $[\alpha]_D$ = + 150° 29′.

6. Chelidoniumsulfat:
1,0 : 50 ccm Wasser gelöst; im 100 mm-Rohr
t = 20°, spez. Gew. 1,008
+ 1° 50′; $[\alpha]_D$ = + 90° 56′.

2. Protopin.

Zur Darstellung des Protopins dienten besonders die Rückstände von der Chelidonindarstellung, welche in einer Menge von 50 g als ein graues, amorphes Pulver von E. Merck in Darmstadt bezogen waren. Dieses Pulver enthielt ausser Protopin und Chelerythrin noch kleine Mengen von anderen Basen, sowie von harzartigen Stoffen. Zur Trennung von Chelerythrin und Protopin diente Essigäther, in welchem beide Basen, entsprechend den früheren Untersuchungen von F. Selle, G. Koenig und W. Tietz (l. c.), verschieden löslich sind. Bei der Reindarstellung des Protopins leistete die von O. Hesse beobachtete leichte Löslichkeit des frisch gefällten, die Schwerlöslichkeit des krystallisierten Protopins in Aether sehr gute Dienste.

Das durch Umkrystallieren aus Chloroform-Alkohol erhaltene Protopin bildete teils farblose, stark lichtbrechende, monokline Krystalle, teils warzenförmige Gebilde von strahlig-krystallinischer Struktur. Schmelzpunkt 207° C.

1. 0,207 g lieferten 0,516 g CO^2 und 0,1012 g H^2O.

2. 0,1687 g lieferten 0,419 g CO^2 (auf nassem Wege); das gebildete Ammoniak sättigte 5,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

3. 0,2158 g lieferten 0,5368 g CO^2 und 0,106 g H^2O.

4. 0,2150 g lieferten 0,5355 g CO^2 (auf nassem Wege); das gebildete Ammoniak sättigte 6 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

5. 0,2096 g lieferten 0,5228 g CO^2 und 0,1054 g H^2O.

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	$C^{20}H^{19}NO^5$:
C	67,97	67,75	67,84	67,95	68,04	67,98
H	5,43	—	5,46	—	5,58	5,38
N	—	4,31	—	3,91	—	3,96.

Goldsalz. Das Protopingoldchlorid resultierte als ein amorpher, hellbrauner Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in rotbraune, warzenförmige Massen verwandelt werden konnte. Bei 100° C. verlor es nur wenig an Gewicht.

1. 0,1944 g (amorph) enthielten 0,056 g Au.
2. 0,2046 g (umkrystallisiert) enthielten 0,0582 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{20}H^{19}NO^5, HCl + AuCl^3$:
Au	28,80	28,53	28,42.

Platinsalz. Gelbes, fein krystallinisches Pulver, welches bei 6—8stündigem Trocknen bei 100° C. nur 0,8, bezw. 1,02 % an Gewicht verlor.

1. 0,1678 g des getrockneten Salzes lieferten 0,2574 g CO^2 und 0,063 g H^2O
2. 0,2012 „ „ „ „ „ 0,0344 „ Pt.
3. 0,2451 „ „ „ „ „ 0,0416 „ Pt.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$(C^{20}H^{19}NO^5, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$:
C	41,83	—	—	41,69
H	4,17	—	—	3,82
Pt	—	16,97	17,10	16,80.

Der Wassergehalt des Protopinplatinchlorids ist von den verschiedenen Beobachtern (l. c.) verschieden gefunden worden. Die vorstehenden Daten würden mit denen übereinstimmen, welche früher W. Tietz ermittelte.

3. Chelerythrin.

Dieses Alkaloid resultierte nach wiederholter Umkrystallisation aus alkoholhaltigem Essigäther in farblosen, bei 203—204° C. schmelzenden Krystallen. Dieselben verloren bei 100° C. nichts an Gewicht.

1. 0,1786 g lieferten 0,4573 g CO^2 und 0,1018 g H^2O.

2. 0,1389 g lieferten 0,3578 g CO^2 (auf nassem Wege); das gebildete Ammoniak sättigte 3,6 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure.

3. 0,2034 g lieferten 0,5244 g CO^2 und 0,1134 g H^2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{20}H^{17}NO^4 + C^2H^5 \cdot OH$:
C	69,82	70,27	70,30	70,23
H	6,32	—	6,19	5,85
N	—	3,56	—	3,56.

Diese Daten würden mit denen übereinstimmen, welche früher von Koenig (l. c.) ermittelt wurden.

Goldsalz. Braungelbes, amorphes Pulver oder, aus Alkohol umkrystallisiert, braune Nadeln. Wasserfrei.

1. 0,1867 g enthielten 0,0527 g Au.
2. 0,1946 „ „ 0,0554 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C^{21}H^{17}NO^4, HCl + AuCl^3$:
Au	28,23	28,47	28,59.

Platinsalz. Tiefgelber, krystallinischer Niederschlag. Wasserfrei. 0,2433 g enthielten 0,0429 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{20}H^{17}NO^4, HCl)^2PtCl^4$:
Pt	17,63	17,62.

Sulfat. Goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

1. 0,6601 g verloren bei 100° 0,0495 g an Gewicht.
2. 0,4518 g getrockneter Substanz ergaben 0,233 g BaSO.
3. 0,3462 g „ „ „ 0,1746 g $BaSO^4$.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C^{20}H^{17}NO^4, H^2SO^4 + 2H^2O$:
H^2O	7,50	—	—	7,51
H^2SO^4	—	21,69	21,33	22,02.

4. β-Homochelidonin.

Zur Darstellung dieser Base dienten die schwarzbraunen, extraktartigen Rückstände der Chelidonindarstellung, welche ebenfalls der Fabrik von E. Merck in Darmstadt entstammten. Die Isolierung des β-Homochelidonins aus diesem Material geschah im wesentlichen nach den Angaben von F. Selle (l. c.). Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dass das β-Homochelidonin unter Umständen auch durch Ammoniak, wenigstens zum Teil, aus seinen Salzen abgeschieden wird. Die Konzentration der Lösungen und die Menge der Salze sind hierbei von Einfluss.

Das durch Umkrystallisieren aus Essigäther gewonnene Homochelidonin bildete zum Teil büschelförmig gruppierte Nadeln, zum Teil grössere Einzelkrystalle, die einen Stich ins Grünliche zeigten. Der Schmelzpunkt dieser luftbeständigen Krystalle lag bei 160—161° C. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol nahmen diese Krystalle eine andere Form und einen anderen Schmelzpunkt: 169—170° C. an, ferner verwitterten sie bei der Aufbewahrung, ohne jedoch den Schmelzpunkt zu ändern. Durch Umkrystallisieren letzterer Krystalle, nachdem sie zuvor getrocknet waren, aus Essigäther resultierten wieder die luftbeständigen, bei 160° C. schmelzenden Formen. Bei einer Krystallisation aus Essigäther resultierten aus der Mutterlauge auch einige verwitternde, jedoch schon bei 158° C. schmelzende Krystalle, die bei 100° 8,3 % an Gewicht verloren.

Da die einzelnen Krystallisationen makroskopisch oft verschiedene Form zeigten, so hatte Herr Dr. Schwantke die Güte, diese Krystalle einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

A. Aus Alkohol erhaltene Krystalle vom S.-P. 169—70°.

Probe I Krystallsystem monoklin.

$a : b : c = 0,98828 : 1 : 1,40346 \cdot \beta = 76^0 08'$.

Beobachtete Formen: (0,01); (100); (0,12); (111); (111).

Achsenebene wahrscheinlich ⊥ zur Symmetrieebene.

Probe II, aus der Mutterlauge von I gewonnen, erwies sich als mit der vorigen identisch.

Probe III, aus derselben Mutterlauge, zeigte farblose bis schwach gelbliche Kryställchen, tafelig nach einer Ebene nahezu ⊥ zur Ebene der optischen Achsen. Durch eine Einschnürung an den 4 Seiten erhalten dieselben eine semmelförmige Gestalt. Die Richtungen der Einschnürung sind zugleich Auslöschungsrichtungen. Parallel der einen schien eine Spaltbarkeit zu gehen. Näheres nicht bestimmbar.

VI. Die durch Wasserabgabe bereits getrübten Kryställchen einer vierten Substanz liessen ein nahezu rechtwinkeliges Prisma, dessen eine Kante durch eine dritte Fläche schief abgestumpft wird, erkennen. Parallel zu der einen Fläche des Prismas ging eine deutliche Spaltbarkeit. Präparate parallel mit dieser zeigten eine optische Achse seitlich austretend. Die Auslöschung machte mit der Längsrichtung einen Winkel von ca. 74°.

Sämtliche genannte Substanzen wurden nach der Untersuchung gänzlich getrübt und weiss.

Auf Grund ihres physikalischen Verhaltens, bezüglich ihres Schmelzpunktes und raschen Verwitterns scheinen sämtliche aus Alkohol erhaltenen Krystalle identisch zu sein.

Aus Essigäther erhaltene Krystalle vom S.-P. 160°; auch beim Trocknen nicht verwitternd.

Krystallsystem monoklin. Die Krystalle sind prismatisch längs der b-Achse, die der einen Substanz tafelig nach der Basis, die zu drei anderen Flächen dieser Zone eine Neigung von 49° 24′, 65° 31′ und 124° 23′ besitzt. Am freien Ende konnte ein Klinodoma bestimmt werden, dessen Winkel zur Basis 67° 45′ beträgt. Aus der Basis tritt eine Achse fast senkrecht aus. Achsenebene wahrscheinlich die Symmetrieebene.

Die aus absolutem Alkohol erhaltenen, bei 169—170° C. schmelzenden Krystalle verloren bei 100° 5,97, bezw. 5,93 % an Gewicht; die Formel $2\,C^{21}H^{23}NO^5 + C^2H^5 \cdot OH$ verlangt 5,87 %.

Die Analysen der getrockneten Homochelidonine ergaben folgende Daten:

	Aus Essigäther (β-Homoch.):			Aus Alkohol (γ-Homoch.):		$C^{21}H^{23}NO^5$:
C	68,11	68,16	68,55	68,45	68,54	68,29
H	6,94	6,88	6,57	6,87	6,68	6,23
N	—	—	3,97	—	—	3,80.

Goldsalz. Das aus β-Homochelidonin (Schmelzpunkt 159 bis 160° C.) dargestellte Golddoppelsalz (I), bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, blutrot gefärbte Warzen, welche bei 187° C. schmelzen. Wasserfrei. Das aus γ-Homochelidonin (Schmelzpunkt 169° C.) gewonnene Goldsalz (II) war ersterem ähnlich; es schmolz ebenfalls bei 187° C.

I. 0,2092 g enthielten 0,0582 g Au.
0,2176 „ „ 0,0605 „ „
0,1680 „ lieferten 0,2091 „ CO^2 und 0,0668 g H^2O.
II. 0,1750 „ „ 0,227 „ „ „ 0,0630 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
		I.		II.	$C^{21}H^{28}NO^{5}, HCl + AuCl^{3}$:
C	35,38	—	—	35,38	35,56
H	4,42	—	—	4,00 .	3,39
Au	—	27,63	27,80	—	27,74.

Platinsalz. Das aus β- und γ-Homochelidonin dargestellte Platindoppelsalz bildete ein gelbes, amorphes Pulver. Der Wassergehalt ergab sich bei 100° C. zu 4,97, bezw. 3,26, 3,64 %, der Platingehalt des getrockneten Salzes zu 17,02, bezw. 17,12 %; die Formel $(C^{21}H^{28}NO^{5}, HCl)^{2}PtCl^{4}$ verlangt 16,95 % Pt.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Grossh. Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Ueber das Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Cacteen.

Von Dr. **Georg Heyl**, Privatdozent für pharmazeutische Chemie.

(Erste Mitteilung.)

(Eingegangen den 10. VI. 1901.)

Die Familie der Cacteen schien bis vor kurzem vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, kein allzu grosses Interesse zu verdienen, da ihre Bestandteile als indifferent angesehen wurden. Nur eine Cactusart, die durch ihre wundervolle Blüte auffallende „Königin der Nacht“ — *Cereus grandiflorus* Mill.1) findet schon längere Zeit als Herzmittel medizinische Verwendung. Berechtigtes Aufsehen erregte es daher, als vor einigen Jahren durch **Lewin**2) auf das Vorkommen von stark giftig wirkenden Alkaloiden in Cacteen hingewiesen, und weiterhin besonders durch **die Untersuchungen von Heffter**2) und **Kauder**2) aus den sog. „Mescal Buttons“ eine ganze Reihe von Alkaloiden isoliert wurden. Durch diese Forschungen bekamen die Cacteen auch für den Chemiker ein besonderes Interesse, welches sie insofern ganz besonders zu verdienen scheinen, als durch die nach-

---

1) Als *Tinctura Cacti grandiflori* jetzt in den Preislisten, z. B. bei **E. Merck**, Darmstadt; in Alkohol konserviert bei **Caesar & Loretz**, Halle.

2) Genaue Angaben der Litteratur siehe **Kauder**: „Ueber Alkaloide aus *Anhalonium Lewinii*“. Dieses Archiv 1899, pag. 190, ferner **Merck**'s Jahresbericht 1894, pag. 33; 1898, pag. 32; 1899, pag. 38.

stehend beschriebenen Resultate nicht nur Alkaloide, sondern auch das bis jetzt noch nicht beobachtete Vorkommen von Saponinen¹) darin nachgewiesen werden konnten.

Die Cacteen, über welche nachstehend berichtet wird, wurden von Herrn C. A. Purpus, einem hervorragenden Pflanzenkenner, in Californien gesammelt, und spreche ich diesem Herrn auch an dieser Stelle für die freundliche Ueberlassung des wertvollen Materiales meinen besten Dank aus.

Zur Untersuchung gelangten bis jetzt folgende Cacteen²): 1. *Pilocereus Sargentianus* Orcutt, 2. *Cereus pecten aboriginum* Engelm., 3. *Cereus gummosus* Engelm.

I. Pilocereus Sargentianus Orcutt.

Botanischer Teil:

Während K. Schumann³) *Pilocereus Sargentianus* Orc. nur als Synonym von *Pilocereus Schottii* Lem. ansieht, wollen C. R. Orcutt, sowie H. Zeissold die beiden Arten getrennt aufgezählt wissen. Orcutt, welcher seine Mitteilungen in Garden and Forest Vol. IV, (1891) pag. 436 veröffentlichte, hebt als Unterschied zunächst hervor, dass die essbaren roten dornenlosen Früchte von *Pilocereus Sargentianus* Orcutt bedeutend grösser seien, als die karminroten kaum 9 mm breiten, kugelförmigen, beschuppten Beeren von *Pilocereus Schottii* Lem.

Ferner wird als besonders charakteristischer Unterschied die Zahl und Art der Stacheln angeführt, indem bei *Pilocereus Schottii* Lem. die Areolen der blütentragenden Triebe nur mit 10—25, bei *Pilocereus Sargentianus* aber mit ungefähr 50 weissen Dornen versehen sind. Orcutt benennt seine besondere Art nach Professor C. S. Sargent einem der besten Kenner der mexikanischen Flora, *Cereus (Pilocereus) Sargentianus* Orcutt.

H. Zeissold giebt in der Monatsschrift für Cacteenkunde, Band V, (1895) pag. 86, eine genaue Beschreibung, sowie Abbildung von *Pilocereus Sargentianus* Orcutt. Dieselbe Abbildung (nach der Photographie von Paul) hat nun Aufnahme in Schumann's Cacteenbuch gefunden, nur mit dem Unterschied, dass daselbst diese Art als *Pilocereus Schottii* Lem. bezeichnet, und *Pilocereus Sargentianus* Orcutt. nur als Synonym aufgeführt wird.

---

¹) Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten saponinhaltigen Pflanzen, siehe Arbeiten des pharmakol. Instituts zu Dorpat (R. Kobert), Bd. VI (1891), pag. 5; ferner Th. Waage, Pharm. Zentralh. 1892.

²) Die Cacteen wurden mir zum Teil in bereitwilligster Weise von dem Grossh. botan. Garten zu Darmstadt zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danke.

³) K. Schumann, Gesamtbeschreibung der Cacteen (1899), pag. 173.

Nach dem Material, welches mir für meine Untersuchungen zur Verfügung stand, sowie auch nach Ansicht des Herrn Purpus, scheint aber dennoch ein Unterschied zwischen den beiden Arten gemacht werden zu müssen. Wie aus der Abbildung[1]) 1 zu ersehen ist, zeigt dieser *Pilocereus Sargentianus* eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit der Abbildung von *Pilocereus Schottii* in Schumann's Cacteenbeschreibung pag. 172, so dass ich fast annehme, dass Schumann wohl *Pilocereus Schottii* beschrieben, aber eine Abbildung von *Pilocereus Sargentianus* gegeben hat. Nach Schumann stehen bei *Pilocereus Schottii* auf den Polstern 4 bis 7 Stacheln, und die Zahl der an den blütentragenden Trieben sich bildenden Borsten beträgt nur 10 bis 25. Wie aus den Abbildungen 1 und 2 zu ersehen ist, stimmen meine Exemplare vollständig mit den Beschreibungen von Orcutt und Zeissold überein, indem insbesondere die Zahl der auf den Polstern sitzenden Stacheln zwischen 7 und 20 schwankt, und diejenige der weissen Dornen 50 und mehr beträgt. Allerdings mag erwähnt sein, dass sich im hiesigen botanischen Garten junge Pflanzen, sowie neue Triebe von *Pilocereus Sargentianus* Orcutt befinden, die oft nur 4 und 5 Stacheln besitzen, so dass die Zahl der Stacheln mit dem Alter der Pflanze zuzunehmen scheint. Wenn aber die Zahl der Stacheln des echten *Pilocereus Schottii* nach Schumann's Angaben nur 4 bis 7 beträgt, so muss *Pilocereus Sargentianus* mit 4 bis 20 und mehr Stacheln, als besondere Art oder mindestens als Varietät betrachtet werden.

Nach den Angaben Schumann's[2]) kommt diese Art in Mexiko vor und zwar vornehmlich in Sonora und in der Sierra di Soyonita in Nord-Mexiko, sodann in oft grossen Mengen in dem Gebiet zwischen dem Rio Gila und der Sierra Madre. Ferner in den angrenzenden Gebieten von Arizona und auf der Halbinsel Nieder-Californien. Ob auch *Pilocereus Sargentianus* in allen diesen Gebieten vorkommt, oder ob dessen Vorkommen auf Nieder-Kalifornien beschränkt ist, woselbst Purpus und Orcutt diese Art sammelten, muss ich dahingestellt sein lassen.

Von den Mexikanern wird dieser Cactus Carambuja[3]) oder Carambuilla genannt, einige nennen diesen Old-Man-Cactus, auch Hombre viejo oder Cabeza viejo, d. h. Greis, Greisenhaupt, weil bei den blütentragenden Trieben die verlängerten Borstenhaare der Areolen das Aussehen von langen steifen Haaren besitzen (s. Abb. 2). In Sonora bezeichnet man ihn als Cina (auch Zina oder Sina) oder Sinita (Sinita nach Schott), sowie Pitaya barbona.

---

[1]) Die photographischen Aufnahmen wurden in freundlichster Weise von den Herren cand. pharm. Weber und stud. chem. Löwe ausgeführt, wofür ich diesen Herren auch an dieser Stelle nochmals bestens danke.

[2]) l. c. pag. 173.

[3]) Siehe auch Garden and Forest, Vol. IV (1891), pag. 436.

Von den Eingeborenen wird er vielfach an Stelle von Zäunen benutzt, mehrere Stöcke bilden ein fast undurchdringliches Dickicht.

Pilocereus Sargentianus Orcutt ist eine grosse stattliche, 2 bis 3 m hoch werdende Pflanze, von strauchartigem Wuchs, welche acht oder mehr Triebe aus derselben Basis treibt (s. Habitusbild Abb. 3)[1]). Die gelblichgrünen Stengel sind dick, säulenförmig, fünf oder sechskantig mit stumpfen Rippen versehen, welche durch breite, tiefe, ziemlich flache Furchen von einander getrennt sind. Der Querschnitt durch die Pflanze bildet einen regelmässigen Stern (s. Abb. 4). Die mit kurzem spärlichem Wollfilz bekleideten Areolen, sitzen auf kurzen Warzen nur 8 bis 10 mm von einander entfernt. Die Stacheln von grauer Farbe sind derb, gerade, am Grunde zwiebelig verdickt, sie stehen in Büscheln von 7 oder mehr Stück und werden 6 bis 13 mm lang. Die Anordnung der Stacheln auf den Polstern ist oft unregelmässig. Der Mittelstachel (oft auch zwei) tritt nicht deutlich hervor. Besonders auffallend ist die Veränderung, welche der Gipfelteil der Pflanze erleidet, wenn sich dieselbe zum Blühen anschickt. Die Areolen stehen dann näher aneinander, der Wollfilz wird reichlicher und aus demselben erheben sich zahlreiche, oft bis 6 cm lange, derbe, weisse Borsten (s. Abb. 2). Die kleinen Blüten, aus etwa 24 Blumenblättern bestehend, sind von zarter Farbe zwischen blassrot und fleischrot, und meist so unscheinbar, dass sie zwischen den langen Borstenhaaren verborgen bleiben. Die Staubbbeutel sind gelb, Staubfäden, Griffel und Narbe weiss.

Chemischer Teil.

Die beiden zur Untersuchung benutzten Exemplare von *Pilocereus Sargent.* Orcutt zeigten folgende Maſse:

	Gewicht	Länge	Durchmesser von Aussenkante zu Aussenkante Abb. 4 von A zu A_1	Entfernung zweier Aussenkanten Abb. 4 von A_1 zu B	Halbe Breiten der Rippe Abb. 4 von A_1 zu C
Grosses Exemplar	1985 g	41 cm	11,5 cm	6 cm	3,5 cm
Kleines Exemplar	712 „	24 „	9 „	5,5 „	3 „

---

[1]) Aus Garden and Forest, Vol. IV (1891), pag. 436, entnommen.

Die lebenden Pflanzen sind ausserordentlich wasserreich und verloren sie beim Trocknen an der Luft:

Grosses Exemplar (1985 g) 1812 g an Gewicht, entsprechend einem Wassergehalt von 91,29 %.

Kleines Exemplar (712 g) 657 g an Gewicht, entsprechend einem Wassergehalt von 92,25 %.

Quantitative Extrakt- und Alkaloidbestimmung.

Je 25 g der gepulverten Droge wurden in einem geeigneten Extraktionsapparat[1]) mit 96 % igem Alkohol ausgezogen, bis derselbe ungefärbt ablief, sodann der Alkohol verjagt und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei wurden erhalten:

Versuch I aus 25 g Droge 5,2 g alkohol. Extrakt = 20,8 %,
„ II „ 25 „ „ 5,4 „ „ „ = 21,6 „.

Die erhaltenen Extrakte lösten sich mit saurer Reaktion teilweise in Wasser und wurde nach dem Abfiltrieren von Fett und harzigen Massen nach dem Versetzen mit Ammoniak, bei Versuch I das Alkaloid mittelst Chloroform, bei Versuch II dasselbe mittelst Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeuten an Rohalkaloid betrugen

bei der Chloroformausschüttelung = 1,90 g = 7,60 %,
„ „ Aetherausschüttelung = 1,59 „ = 6,36 „.

Da die erhaltenen Rohalkaloide noch ziemlich verunreinigt schienen, so wurde das bei der Chloroformausschüttelung erhaltene Produkt in das Sulfat übergeführt. Es wurden erhalten 2,05 g Sulfat = 8,20 %.

Das mit Aether ausgeschüttelte Rohalkaloid wurde zur weiteren Reinigung nochmals in kaltem Aether gelöst, von etwas ungelöst gebliebener schmieriger Masse abfiltriert und Lösung eingedunstet. Es blieben zurück = 1,45 g = 5,80 % Alkaloid.

Die erhaltenen Zahlen dürfen als etwas zu hoch angesehen werden, da das gewonnene Alkaloid immer noch etwas bräunlich gefärbt war. In Aether löst es sich ohne Hinterlassung eines Rückstandes leicht und klar auf.

Verarbeitung der Droge.

Die möglichst fein gepulverte Droge wurde so lange mit 85 % igem Alkohol extrahiert, bis der letzte Auszug nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert, Rückstand in Wasser aufgenommen und Fett und harzige Massen durch Filtration entfernt. Da erfahrungsgemäss die stets noch gelöst bleibenden Anteile von Pflanzenfett etc. die spätere Verarbeitung sehr erschweren, so wurden dieselben durch wiederholtes Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether entfernt. Die nunmehr resultierende, zwar braungefärbte, aber völlig klare Flüssigkeit, wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, und das ausgeschiedene Alkaloid durch öfteres Ausschütteln mit Aether in diesen übergeführt. Der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Salzsäure das Alkaloid entzogen, sodann dasselbe aus der sauren Flüssigkeit durch Alkalizusatz wieder in Freiheit gesetzt und von neuem mit Aether aufgenommen. Der nunmehr fast farblosen ätherischen Alkaloidlösung wurden durch Waschen mit wenig Wasser etwa gelöste Salze entzogen, Aether sodann grösstenteils abdestilliert, und die konzentrierte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb das Alkaloid als bräunlichweisse, feste Masse, die sich nach dem Austrocknen im Vakuumexsiccator zu einem fast weissen Pulver zerreiben liess. Eine Probe desselben nach Lassaigne auf Stickstoff geprüft, ergab ein positives Resultat. Für das neue Alkaloid schlage ich den Namen Pilocerëin vor.

---

[1]) Sehr praktisch erwies sich hierzu der Extraktionsapparat nach **Clausnizer**, Ztschr. f. analyt. Chemie 20 (1881), pag. 81, von **Ehrhardt & Metzger** in Darmstadt zu beziehen.

Die freie Base ist in Wasser vollständig unlöslich, dagegen leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sich beim langsamen Verdunsten das Alkaloid stets wieder im amorphen Zustande ab. Auch von Chloralhydratlösung wird es leicht gelöst. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung auf, durch konzentrierte Salpetersäure wird es gebräunt (Zersetzung). Erdmann's Reagenz zeigt keine Färbung. Mit Fröhde's Reagenz entsteht sofort eine blaugraue, später gelbliche, endlich grüne Färbung. Das salzsaure Salz der Base färbt Fröhde's Reagenz sofort tiefblau.

Von Salzen wurden das Chlorid, Bromid, Sulfat, Tartrat, Oxalat etc. dargestellt, doch konnten sie bis jetzt nur im amorphen Zustand erhalten werden. Eine 0,5%ige Lösung des salzsauren Salzes gab mit folgenden Reagentien Fällungen:

Platinchlorid	gelblich weisser	Niederschlag.
Goldchlorid	„ „	„
Quecksilberchlorid . .	weisser	„
Phosphormolybdänsäure	hellgelber	„
Phosphorwolframsäure .	grauweisser	„
Jodjodkalium	brauner	„
Kaliumquecksilberjodid	weisser	„
Kaliumcadmiumjodid .	„	„
Pikrinsäure	gelber	„
Kaliumwismutjodid . .	orangeroter	„
Siliciumwolframsäure .	weisser	„

Brombromkalium . . .	gelblich weisser Niederschlag.
Rhodankalium	weisser „
Kaliumbichromat . . .	gelber „
Tannin	kein „

Analyse des aus *Pilocereus Sargentianus* isolierten Alkaloides *Pilocereïn.* Zur Analyse wurde ein amorphes weisses Produkt[1]) verwandt, welches mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet worden war.

Schmelzpunkt: Zwischen 82° und 83° beginnt Substanz zu erweichen und ist zwischen 85° und 86° vollständig geschmolzen.

I. 0,2114 g Substanz gaben 0,5602 g CO_2 und 0,1729 g H_2O, entsprechend 72,27 % C und 9,08 % H.

II. 0,1950 g Substanz gaben 0,5185 g CO_2 und 0,1558 g H_2O, entsprechend 72,51 % C und 8,87 % H.

I. 0,1977 g Substanz lieferten bei 15° und 755 mm Luftdruck 9,9 ccm Stickstoff, entsprechend 5,82 % N.

II. 0,2315 g Substanz lieferten bei 16° und 755 mm Luftdruck 11,6 ccm Stickstoff, entsprechend 5,80 % N.

Aus obigen Analysenresultaten berechnet sich für das Pilocereïn die Formel: $C_{30}H_{44}N_2O_4$.

	I.	II.	Im Durchschnitt:	Berechnet für $C_{30}H_{44}N_2O_4$:
C:	72,27 %	72,51 %	72,39 %	72,58 %
H:	9,08 „	8,87 „	8,97 „	8,87 „
N:	5,82 „	5,80 „	5,81 „	5,64 „
O:			12,83 „	12,92 „

Platinbestimmung[2]) (Substanz bei 105° getrocknet).

I. 0,1872 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0398 g Platin, entsprechend 21,20 % Pt.

II. 0,1988 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0423 g Platin, entsprechend 21,27 % Pt.

III. 0,2222 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0475 g Platin, entsprechend 21,37 % Pt.

Berechnet für $(C_{30}H_{44}N_2O_4 \cdot 2\,HCl)PtCl_4$: 21,46 % Pt.

Molekulargewichtsbestimmung aus dem Platingehalt des Platindoppelsalzes berechnet.

x	:	y	=	Pt	: M′
gefd. Pt		angew. Substanz		194,34	
0,0475 g		0,2222 g			

$$M' = 909{,}10$$

$$M = M' - 409{,}34 = 499{,}76.$$

Berechnet für $(C_{30}H_{44}N_2O_4) = 496$.

---

[1]) Die zur Analyse verwandte Substanz wurde mir in liebenswürdigster Weise von der Firma E. Merck zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

[2]) Von den Platindoppelsalzen war Probe I und II aus nicht ganz reiner Base gewonnen, Probe III dagegen aus dem reinen Produkt dargestellt.

Goldbestimmung[1]) (Substanz bei 105° getrocknet).

I. 0,1901 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0622 g Au, entsprechend 32,71 % Au.

II. 0,1924 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0629 g Au, entsprechend 32,58 % Au.

III. 0,1498 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0492 g Au, entsprechend 32,83 % Au.

Berechnet für $C_{30}H_{44}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$: 33,41 % Au.

Molekulargewichtsbestimmung aus dem Goldgehalt des Golddoppelsalzes berechnet.

x : y = Au : M'
gefd. Au angew. Substanz 196,2
M = M' — 339,2.

Gefunden:
I = 520,8
II = 521,8
III = 516,2

Berechnet für:
$C_{30}H_{44}N_2O_4 = 496$.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat.

Substanz gelöst in 15 ccm Benzol.

I. 0,1704 g Substanz gaben eine Temperaturerniedrigung von 0,1090°.

$$m = \frac{p \times 50}{0{,}109} = \frac{1{,}136 \times 50}{0{,}109} = 521.$$

II. 0,3590 g Substanz gaben eine Temperaturerniedrigung von 0,2350°.

$$m = \frac{p \times 50}{0{,}235} = \frac{2{,}393 \times 50}{0{,}235} = 509.$$

Gefunden:
I = 521
II = 509

Berechnet für:
$C_{30}H_{44}N_2O_4 = 496$.

Bestimmung der Molekulargrösse auf titrimetrischem Wege.

Ausführung: Base in überschüssiger $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure gelöst und überschüssige Säure mit $^1/_{100}$ N.-Kalilauge zurücktitriert unter Verwendung einer ätherischen Jodeosinlösung als Indikator.

I. 0,1804 g Substanz in 76 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 gelöst, verbrauchten zum Zurücktitrieren des Säureüberschusses 4,8 ccm $^1/_{100}$ N.-KOH; hieraus berechnet sich das Molekulargewicht: 253,15 (für einsäurige Base) und 506,30 (für zweisäurige Base).

II. 0,1758 g Substanz in 76 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 gelöst, verbrauchten zum Zurücktitrieren 6,46 ccm $^1/_{100}$ N.-KOH; hieraus berechnet sich das Molekulargewicht: 252,80 (für einsäurige Base) und 505,60 (für zweisäurige Base).

---

[1]) Aus Mangel an reinem Alkaloid musste das Goldchloriddoppelsalz aus nicht ganz reiner Base dargestellt werden, worauf die etwas grossen Analysenfehler zurückzuführen sind.

Gefunden:	Berechnet für:
I = 506,3	$C_{30}H_{44}N_2O_4$ = 496.
II = 505,6	

Da durch Erhitzen der Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Glyzerinbade Jodalkyl abgespalten wurde, so wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ausgeführt. Hierbei muss es vorerst noch unentschieden bleiben, ob Aethoxylgruppen bezgl. ein Gemenge von Methoxyl- und Aethoxylgruppen im Molekül des Alkaloides enthalten sind, da bei der Behandlung einer Probe des Pilocereïns mit Kalilauge ein Destillat erhalten wurde, welches deutlich die Jodoformreaktion gab.[1]

Methoxylbestimmung nach Zeisel.[2]

I. 0,1803 g Substanz gaben 0,1817 g Jodsilber, entsprechend 13,30% $O \cdot CH_3$ resp. 6,42% CH_3.

II. 0,1832 g Substanz gaben 0,1897 g Jodsilber, entsprechend 13,66% $O \cdot CH_3$, resp. 6,60% CH_3.

Die weitere Untersuchung des Alkaloides wird fortgesetzt und sollen insbesonders Versuche zur Gewinnung eines krystallisierten Derivates gemacht werden.

Die pharmakologische Prüfung des Pilocereïns hat in liebenswürdigster Weise Herr Professor Dr. A. Heffter in Bern übernommen, und teilte mir derselbe folgendes vorläufige Resultat darüber mit:

„Bei Fröschen bewirkt dieses Alkaloid in Mengen von 8—10 mg eine rasch eintretende Lähmung. Ausser dieser Wirkung auf das zentrale Nervensystem ist noch eine sehr eigentümliche Beeinflussung des Herzens zu konstatieren, die darin besteht, dass der Ventrikel, ohne dass eine Verringerung der Schlagzahl eintritt, immer mehr das Vermögen, sich zu kontrahieren, einbüsst. Schliesslich bleibt er in diastolischer Stellung stehen oder macht nur ganz unmerkliche Kontraktionen, während die Vorhöfe unverändert fortpulsieren.

Beim Warmblüter ist die zentrallähmende Wirkung des Alkaloides nicht wahrnehmbar, die Tiere sterben unter den Erscheinungen des plötzlichen Herzstillstandes. Bei der Sektion findet man die Ventrikel in diastolischer Stellung. Die tötliche Dosis beträgt pro Kilogramm Kaninchen 0,1 g.

II. Cereus pecten aboriginum Engelm.

Botanischer Teil.

Der Name dieser Cereus-Art rührt von einer eigentümlichen Verwendungsweise seiner Früchte her. Die Eingeborenen (aborigines) benutzen nämlich die getrockneten, mit langen steifen Stacheln bedeckten

---

[1] S. dazu Uhl und Henzold, Chem.-Ztg. 1901, Repert. pag. 124.

[2] Wiener Monatshefte VI, 989 und VII, 406.

Früchte desselben als Kämme (pecten) oder vielmehr als Haarbürsten was Dr. **Palmer**[1]) zum ersten Male im Jahre 1869 bei den Papayo-Indianern zu Hermosillo in Sonora beobachtete. Aber nicht nur als Verschönerungsmittel wird dieser Kaktus benutzt, sondern auch als Genussmittel, indem von den Indianern die zerriebenen Samen den Mahlzeiten beigemengt werden. Die Samen enthalten reichliche Mengen Oel, welches von den Eingeborenen als Speiseöl, sowie zu medizinischen Zwecken Verwendung findet. Von den Mexikanern wird diese Art Cardon oder Hecho genannt.

Nach **Schumann**[2]) findet sich *Cereus pecten aboriginum* **Engelm.** an steinigen Bergabhängen Mexiko's und zwar besonders im Staate Sonora bei Guaymas und Hermosillo, ferner bei Mazatlan im Staate Sinaloa, sowie bei der Hacienda S. Miguel im Staate Chihuahua. Ausserdem in Gemeinschaft mit *Cereus giganteus* **Engelm.** im Süden der Halbinsel Nieder-Californien bei La Paz.

Cereus pecten aboriginum ist eine ausserordentlich stattliche Pflanze (s. Abb. 5)[3]), von baumartigem Wuchs, welche die ansehnliche Höhe von 7—10 m erreicht, und deren Stamm oft über 30 cm Durchmesser besitzt. Die zahlreichen dunkel- oder braungrünen Zweige stehen armleuchterartig, straff aufrecht. Die Triebe besitzen 10—11 stumpfe Rippen, welche durch enge aber scharfe Furchen von einander getrennt sind. Die zu 8 bis 12 Stück zusammenstehenden, sehr kräftigen Stacheln, sind aschgrau mit oft schwärzlicher Spitze. Die schwächeren Randstacheln stehen spreizend, horizontal strahlend und sind meist nur 0,5 bis 1 cm lang. Der Mittelstachel (oft auch zwei) ist besonders stark ausgebildet, er wird bis 3,5 cm lang. Die Stacheln sind kantig, flach zusammengedrückt. Die Areolen sind nur in der Jugend mit dichtem weissgrauen Wollfilz bekleidet, später kahl. Die Blüten, welche an der Spitze der Aeste auftreten, sind 6 bis 9 cm lang, die äusseren Perigonblätter sind purpurrot, die inneren weiss. Die Frucht ist eine trockene, kugelförmige, beschuppte Beere von 6 bis 7 cm Durchmesser, die mit dichten haarigen Wollfilzpolstern bedeckt ist, aus denen steife, borstenförmige Stacheln von gelblicher Farbe hervortreten, die bis 2,5 cm lang werden.

Chemischer Teil.

Zur chemischen Untersuchung standen mir nur 250 g zerschnittene Triebstücke von *Cereus pecten aboriginum* zur Verfügung, welche Herr

---

[1]) Garden and Forest Vol. VII (1894), pag. 335.

[2]) **Schumann**: Gesamtbeschreibung der Cacteen pag. 75, ferner Monatsschrift für Cacteenkunde 1895 (Bd. 5), pag. 79.

[3]) Habitusbild aus Garden and Forest Vol. VII (1894), pag. 335 entnommen.

C. A. Purpus in Nieder-Californien gesammelt hatte. Die Verarbeitung wurde in analoger Weise, wie diejenige von *Pilocereus Sargentianus* ausgeführt. Das Alkaloid aus Cereus pecten aboriginum ist im Gegensatz zum Pilocereïn in Wasser löslich, so dass beim Versetzen der salzsauren Aetherausschüttelung mit Ammoniak, keine Abscheidung des freien Alkaloides eintrat. Das neue Alkaloid, welches ich *Pectenin* zu nennen vorschlage, ist in Aether löslich, so dass es aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit relativ viel Aether in diesen übergeführt werden konnte. Von der ätherischen Alkaloidlösung wurde die Hauptmenge des Aethers abdestilliert, und der Rest freiwillig verdunsten gelassen. Es hinterblieb dann die freie Base, als eine schwach bräunlich gefärbte sirupdicke Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und eigentümlichem narkotischen Geruch, welche selbst beim längeren Stehen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nicht fest wurde. Versuche durch Auflösen der freien Base in Aether, Alkohol oder Petroleumäther und langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels das Alkaloid im festen krystallinischen Zustande zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem positiven Resultat, doch hoffe ich demnächst mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial diese Versuche fortsetzen zu können.

Sehr leicht gelingt jedoch die Darstellung des salzsauren Salzes der Base im krystallinischen Zustande. Wird das Rohalkaloid in absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung mit frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure vorsichtig neutralisiert, so scheidet sich schon während des Neutralisierens das Hydrochlorid krystallinisch aus. Durch Absaugen der Mutterlauge und nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, erhält man das salzsaure Salz in schönen weissen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das gleiche Verhalten zeigt bekanntlich auch das Anhalonin[1]), so dass anfänglich vermutet wurde, das neue Alkaloid sei mit jenem identisch, zumal auch der Platingehalt des Platindoppelsalzes damit übereinstimmt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus den verschiedenen Eigenschaften der freien Basen zu ersehen ist. Die Ausbeute an reinem krystallisierten salzsauren Salz betrug 0,65 %. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit den meisten Alkaloidreagentien amorphe Fällungen.

Als charakteristische Reaktion dient das Verhalten gegen Salpetersäure. Etwas Alkaloid mit konzentrierter Salpetersäure betupft, zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine intensive braungelbe Färbung, die bald in gelbrot übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos, lässt man dann vorsichtig etwas Salpetersäure zufliessen, so entsteht an der Berührungsstelle eine grüne Schicht, die beim Umrühren verschwindet und in gelbrote Färbung umschlägt. Diese Farbenreaktionen erinnern in gewisser Beziehung an die Anhalonium-Alkaloide [1]).

---

[1]) Siehe **Kauder**, dieses Archiv 1899, pag. 193.

Von einer Analyse der freien Base, sowie des salzsauren Salzes, wurde aus Mangel an Ausgangsmaterial vorerst noch abgesehen und bis jetzt nur das Platindoppelsalz analysiert.

Platindoppelsalz.

Zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wurde unter fortwährendem Umrühren Platinchloridlöung zugesetzt. Es entstand sofort eine milchige Trübung, die anfänglich beim Umrühren wieder verschwand, und erst bei Zusatz von mehr Platinchloridlösung bestehen blieb. Nach kurzer Zeit hatte sich das Platindoppelsalz als körniges krystallinisches Pulver abgeschieden, welches nochmals aus Wasser, worin es übrigens recht schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde. Es stellt dann gelbe glänzende Nädelchen dar, die bei 105° getrocknet, zur Analyse verwandt wurden.

Analysen des Platindoppelsalzes.

I. 0,2076 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0,048 g metallisches Platin = 23,12 % Pt.

II. 0,1453 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0,0333 g metallisches Platin = 22,91 % Pt.

Herr Professor **Heffter** in Bern hatte die Güte, auch mit dem Pectenin einige vorläufige Versuche anzustellen, aus denen sich die interessante Thatsache schliessen liess, dass das neue Alkaloid auch in seiner Wirkung an diejenige einiger Anhaloniumalkaloide erinnert. Auf die chemische Aehnlichkeit wurde oben schon hingewiesen.

Herr Professor **Heffter** teilte mir folgendes Resultat mit: „Das Alkaloid aus *Cereus pecten aboriginum* ist ziemlich stark wirksam, die giftige Dosis für Frösche beginnt mit 3–4 mg. 8 mg töten einen mittelgrossen Frosch in etwa 4 Stunden. Die Wirkung scheint nach den vorläufigen Versuchen sich ausschliesslich auf das Zentralnervensystem zu erstrecken, und besteht in einer Erregung gewisser Teile desselben, die bei grösseren Dosen rasch von einer Lähmung gefolgt wird. Die Frösche zeigen erhöhte Reflexerregbarkeit und ausgeprägte tetanische Krämpfe. Bei kleineren Gaben, bei denen die Lähmung ausbleibt, kann dieser Zustand der Erregung mehrere Tage beobachtet werden. Die Wirkung des Alkaloids erinnert in jeder Beziehung an die einiger anderen Cacteenalkaloide, wie des Lophophorins und Anhalonins. Ein 2 kg schweres Kaninchen ging nach 15 cg innerhalb fünf Minuten unter heftigen tetanischen Krämpfen zu Grunde“.

---

[1]) Ausser den schon zitierten Litteraturangaben siehe auch **Heffter**, Berl. Ber. 1894, pag. 2976.

III. Cereus gummosus Engelm.

Botanischer Teil.

Die Untersuchung dieser Cactusart erschien von ganz besonderem Interesse, da es schon längere Zeit[1] bekannt war, dass diese Pflanze von den Eingeborenen als „Fischgift“ benutzt wird. Herr C. A. Purpus, welcher diese Cereus-Art in Californien für mich sammelte, bezeichnete diese Pflanze als stark narkotisch, da sie, wie er beobachten konnte, von den Mexikanern in Baja-California (Nieder-Californien) zum Fischfang benutzt wurde. Die Verwendung zum Fischfang geschah in der Weise, dass die zerquetschten Pflanzen in das Wasser geworfen wurden, worauf nach sehr kurzer Zeit die Fische betäubt an die Oberfläche kamen und dann von den Fischern bequem mit den Händen ergriffen werden konnten. Wie die chemische Untersuchung nun ergab, sind in diesem Cereus Substanzen enthalten, die zur Gruppe der „Saponine“ gehören, von denen ja schon länger bekannt ist, dass sie oftmals die Wirkung der als „Fischgifte“[2] verwendeten Pflanzen bedingen. Das Vorkommen von saponinartigen Stoffen in Cacteen erscheint besonders interessant, zumal es bis jetzt noch nicht beobachtet worden war.

Von den eingeborenen Mexikanern wird dieser Cactus aber nicht nur als Fischgift benutzt, sondern sie verwenden auch die mässig sauren Früchte als Nahrungsmittel, und bezeichnen die Pflanze daher als Pitahaja agria. Ferner benutzen sie den Cactus zum Kalfatern der Boote, indem sie das innere Gewebe des Stammes, welches zu einer gummiartigen Masse (daher der Name gummosus = voller Gummi) erhärtet, mit Oel vermischt als Dichtungsmittel der Schiffswände benutzen. *Cereus gummosus* Engelm. kommt vornehmlich auf der Halbinsel Californien vor und zwar besonders im südlichen Teile derselben. Nach Mitteilungen des Herrn Purpus findet er sich daselbst in oft so grossen Mengen, dass die ineinander verschlungenen Triebe ein fast undurchdringliches Dickicht bilden. (S. Habitusbild Abb. 7.)

Cereus gummosus Engelm.[3] besitzt niederliegende oder aufsteigende, oft verzweigte, säulenförmige Stämme von 0,3 bis 1,2 m Länge, die nach oben etwas verjüngt sind (s. Abb. 6). Die ganze Pflanze besitzt durch einen dünnen Wachsüberzug, der nach dem

---

[1] Diesbezügliche Notizen siehe Schumann's Gesamtbeschreibung der Cacteen pag. 125, sowie Garden and Forest Vol. III (1890), pag. 107.

[2] Siehe Monographie über Fischgifte von M. Greshoff: Beschrijving der giftige en bedwelmende planten bij de vischvangst in gebruik, Batavia 1893 (I. Teil), II. Teil, Batavia 1900; ferner Ed. Schaer: Arzneipflanzen als Fischgifte: Festgabe des Deutschen Apotheker-Vereins, Strassburg 1897; ferner auch Th. Waage: Pharm. Zentralh. 1892.

[3] Siehe Schumann's Cacteenbeschreibung pag. 124 u. 125.

Trocknen sich abblättert, eine graugrüne Farbe. Die Zahl der stumpfen Rippen beträgt 8, sie sind durch scharfe Furchen von einander getrennt und meist etwa 2 cm hoch. Die grossen kreisförmigen Areolen stehen 1,5 bis 2,5 cm von einander entfernt, sie sind nur im jungen Zustande mit gelblichweissem Wollfilz polsterartig bekleidet, der allmählich ergraut und schliesslich verschwindet. Die strahlenden Randstacheln, meist 11 an der Zahl, werden bis 2 cm lang, und zwar sind die beiden oberen häufig durch besondere Länge ausgezeichnet. Die Stacheln sind von vorn nach hinten zusammengedrückt oder auch abgeflacht pfriemlich. Von den 6 bis 8 Mittelstacheln, die zum Teil im aufrechten Kreuz stehen, zeichnet sich besonders der unterste durch Länge und Stärke vor den übrigen aus. Er ist gerade vorgestreckt, stark von oben nach unten zusammengedrückt und oberseits mit einer und unterseits mit drei Leisten durchzogen. Seine Länge beträgt bis 4 cm. Die übrigen Stacheln stehen spreizend, sie sind etwas abgeflacht pfriemlich und manchmal gewunden. Rand- und Mittelstacheln sind am Grunde meist zwiebelig verdickt. Die aus den seitlichen Areolen austretenden Blüten, von 10 bis 12,5 cm Länge, sind nach Miss Brandegee[1]) cremefarbig, innen rosa angehaucht und öffnen sich nur in der Nacht. Die bis 8 cm breiten, fast kugeligen Beeren sind glänzend scharlachrot, sie besitzen ein purpurrotes essbares Fleisch von mässig saurem Geschmack.

Chemischer Teil.

Zur chemischen Untersuchung wurden 7 Exemplare im Gesamtgewicht von 1961 g verwandt, welche nach dem Trocknen an der Luft 1453 g an Gewicht — einem Wassergehalt von 74,09 % entsprechend — verloren. Anfänglich wurden auch in dieser Art Alkaloide vermutet, doch schon beim Zerschneiden der Pflanzen und nachheriger Reinigung der Hände durch Waschen mit alkalischer Seife, wurde durch die hierbei stets eintretende auffallend starke Schaumbildung auf vorhandene saponinähnliche Stoffe hingewiesen.

Die Verarbeitung der Droge geschah anfänglich in folgender Weise: Das Pflanzenpulver wurde mehrmals mit 80%igem Alkohol heiss extrahiert, wobei Auszüge von bräunlich-grüner Farbe resultierten. Als die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum abdestilliert wurde, schied sich mit zunehmender Konzentration eine gelbliche, halbfeste Masse ab, die anfänglich für ausgeschiedenes Pflanzenfett gehalten wurde. Wie sich später herausstellte, war diese Ausscheidung nichts Anderes, als nach der Schrader'schen Methode[2]) gewonnenes Rohsaponin. Die

---

[1]) Erythea, Vol. V, No. 11, pag. 118.

[2]) Neues allgem. Journal der Chemie. Herausgegeben von F. A. Gehlen, Bd. VIII, pag. 548.

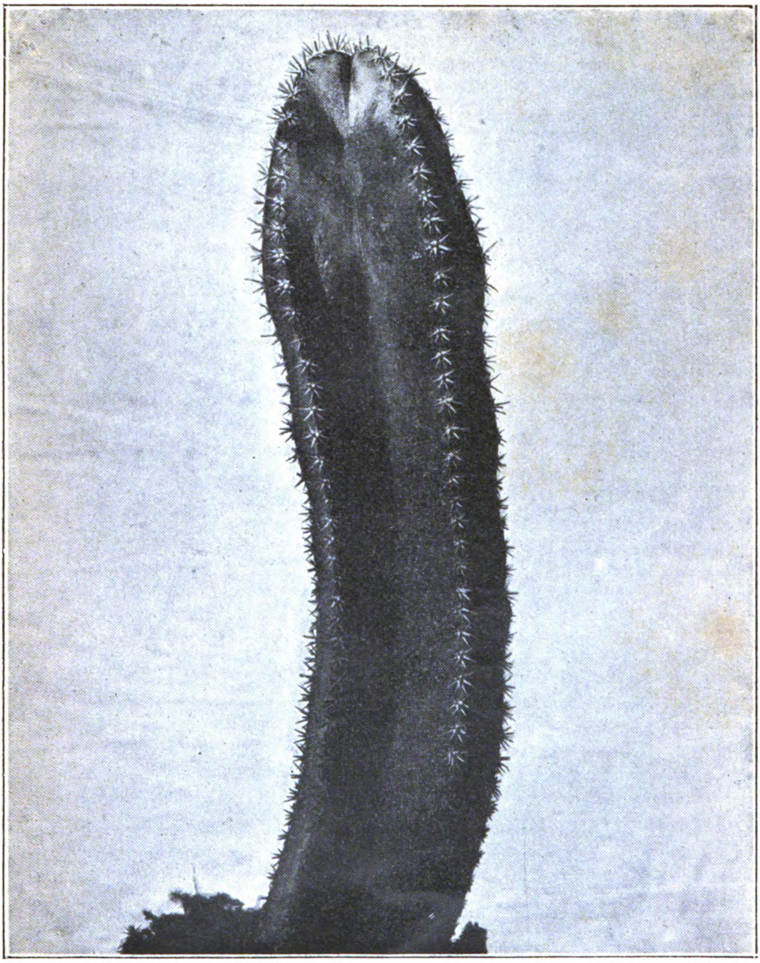


Abbildung 1.

Pilocereus Sargentianus Orcutt.

Nach lebendem Exemplar im Grossherzogl. botan. Garten zu Darmstadt.

⅓ natürl. Grösse.

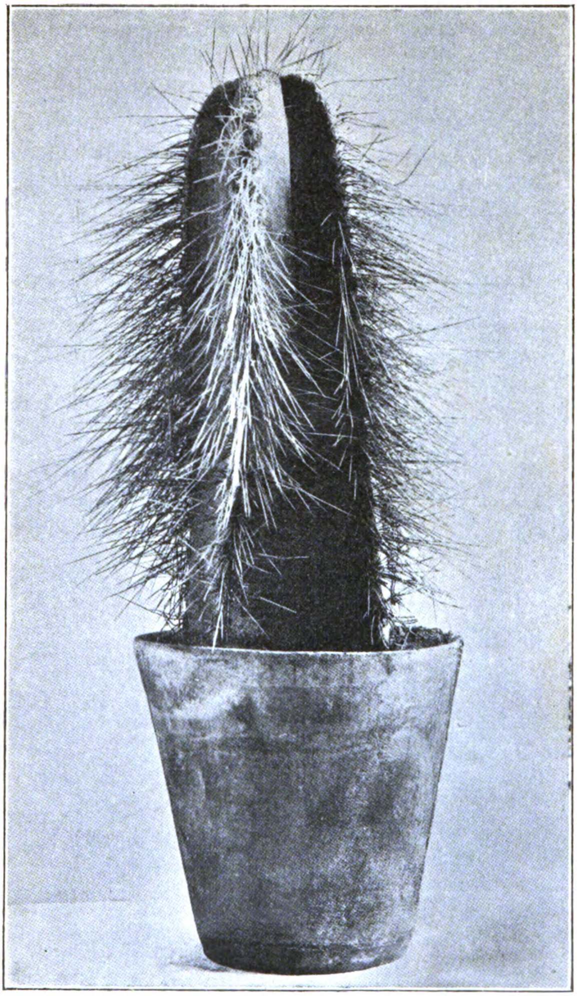


Abbildung 2.

Pilocereus Sargentianus Orcutt.

(Vor der Blüte.)

Oberer abgeschnittener Teil einer älteren Pflanze, als Steckling gesetzt.

Nach lebendem Exemplar im Grossherzogl. botan. Garten zu Darmstadt.

⅓ natürl. Grösse.

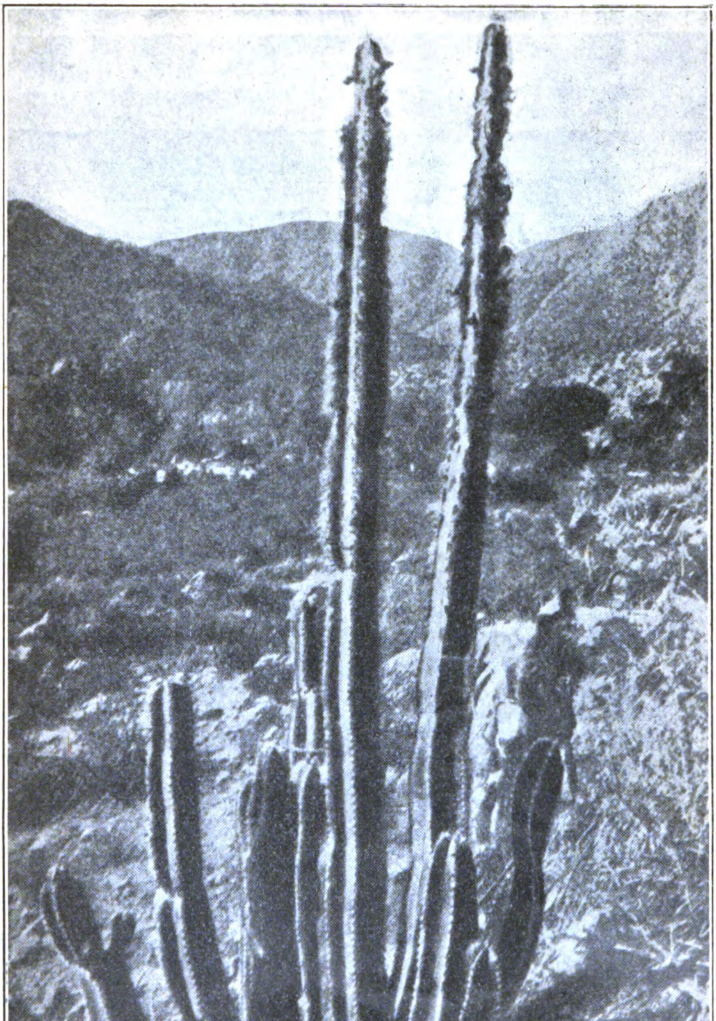


Abbildung 3. **Pilocereus Sargentianus Orcutt.**
Aus der Zeitschrift Garden and Forest, Vol. IV (1891) pag. 436 entnommen.

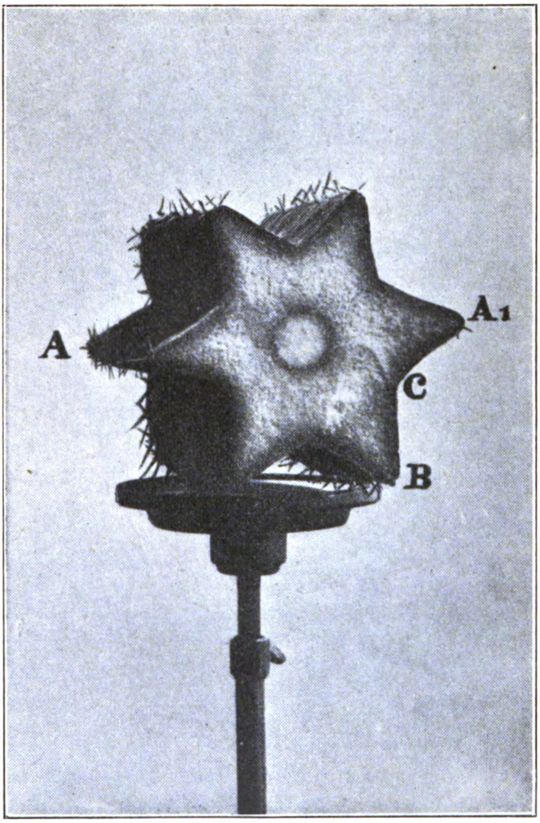


Abbildung 4.

Pilocereus Sargentianus Orcutt.

(Querschnitt.)

Nach der Natur.

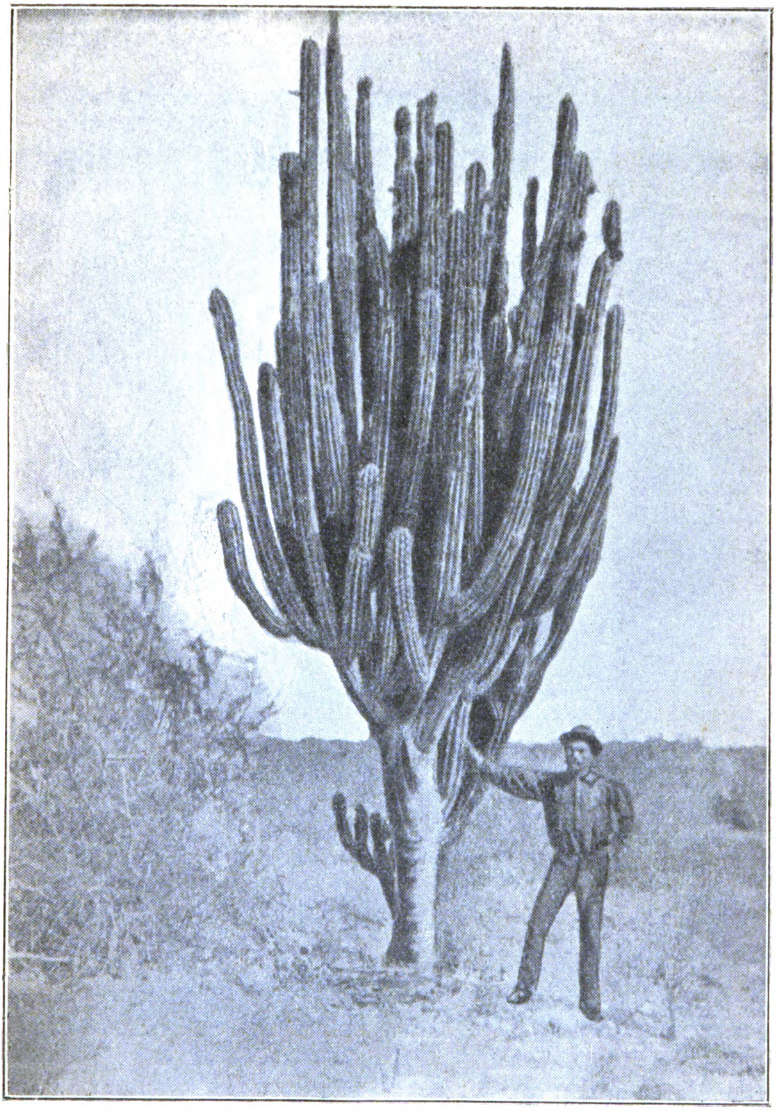


Abbildung 5.

Cereus pecten aboriginum Engelm.

Aus der Zeitschrift Garden and Forest Vol. VII (1894) pag. 335 entnommen.

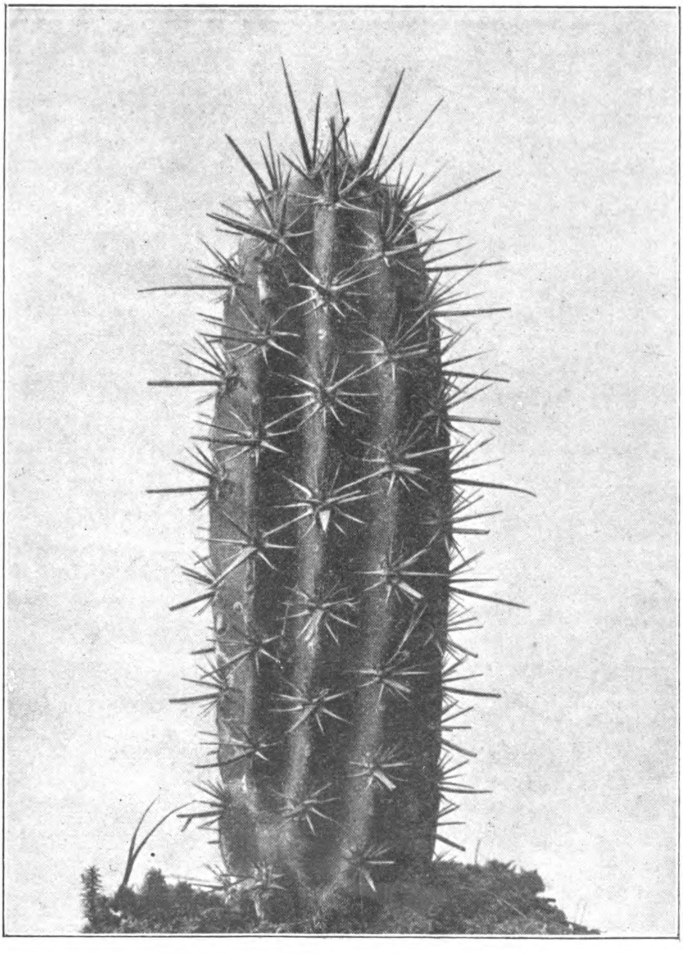


Abbildung 6.

Cereus gummosus Engelm.

Nach lebendem Exemplar im Grossherzogl. botan. Garten zu Darmstadt.

$1/3$ natürl. Grösse.

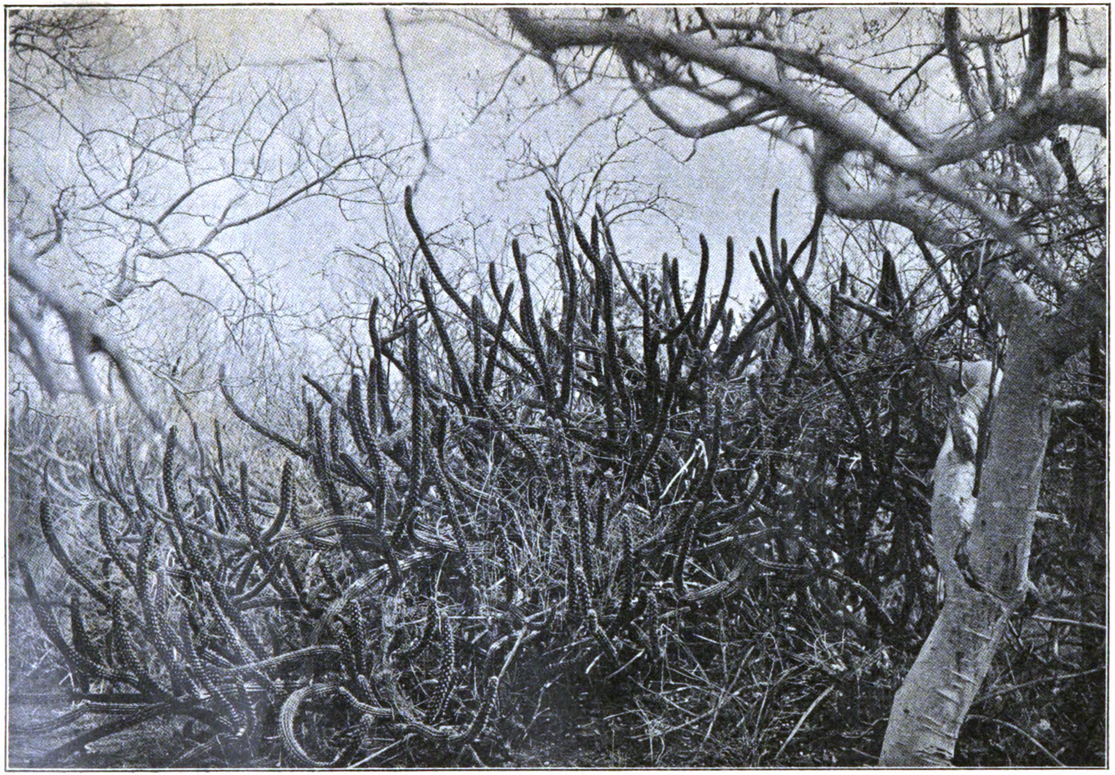


Abbildung 7. **Cereus gummosus Engelm.**
Nach der Natur aufgenommen in Baja-Kalifornien von Herrn C. A. Purpus.

Prüfung auf Alkaloide, die sowohl mit dieser Ausscheidung als auch mit der konzentrierten Extraktlösung ausgeführt wurde, ergab ein negatives Resultat. Aus der konzentrierten Extraktlösung konnten noch reichliche Mengen Saponin gewonnen werden. Vielfache Vorversuche ergaben, dass die Isolierung der Saponinkörper am besten nach der Kobert'schen Bleimethode[1]) gelingt, weshalb auch nur diese hier eingehend besprochen werden soll.

Verarbeitung der Droge nach der Kobert'schen Bleimethode.

50 g der gepulverten Droge wurden in einer emaillierten Schale fünfmal mit je 2 Liter destillierten Wassers vier Stunden lang unter häufigem Umrühren und unter Ersatz des verdampfenden Wassers ausgekocht. Das Pulver war hierbei zu einer gallertartigen Masse aufgequollen, die sich nach dem Erkalten aber gut absetzte, so dass die überstehende, bei den ersten Auszügen etwas schleimige Flüssigkeit leicht abgegossen und durch ein Flanelltuch koliert werden konnte. Die erhaltenen Kolaturen waren nur wenig gefärbt, etwas trübe und von saurer Reaktion. Versuche durch Filtration eine völlige Klärung zu erzielen, gingen fehl, da die Lösung äusserst schwer filtrierbar war. Die Beendigung der Extraktion konnte durch die Schaumbildung der verschiedenen Auszüge beim Schütteln verfolgt werden.

Die abkolierten Flüssigkeiten mit neutraler Bleiacetatlösung (1:10) im Ueberschuss versetzt, schieden sofort einen grau-bräunlichen, voluminösen Niederschlag ab, der sich beim Einstellen der Kolben in warmes Wasser rasch zusammenballte und dann gut abzufiltrieren war. Beim ersten und zweiten Auszuge war die Bleifällung eine sehr reichliche, beim dritten schon viel geringer, beim vierten und besonders beim fünften Auszug nur noch minimal. Die erhaltenen Bleiniederschläge (mit Pb-A bezeichnet) wurden auf einem Filter gesammelt, dann zunächst mit bleiacetathaltigem Wasser und schliesslich mit reinem Wasser sorgfältigst ausgewaschen. Die neutrale Bleiacetatfällung durch Aufstreichen auf Thonteller getrocknet, stellt ein hellbräunliches Pulver dar, dessen Staub beim Zerreiben stark zum Niesen reizt und Brennen in der Nase erzeugt. Die Ausbeute an neutraler Bleifällung (Pb-A) aus 100 g Drogenpulver betrug 48 g. Für den aus dieser Bleiverbindung isolierten Saponinkörper schlage ich, seiner Aehnlichkeit mit der Quillayasäure wegen, den Namen Cereïnsäure vor.

---

[1]) Siehe die Kobert'schen Arbeiten über die Glieder der Saponingruppe: Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. 23 (1887), pag. 233, sowie Arbeiten des pharmakologischen Institutes zu Dorpat Bd. I (1888), Bd. VI (1891), Bd. XIV (1896). Daselbst eingehende Litteraturangaben. Ferner: Kobert, Real-Encyklopädie der gesamten Pharmazie, Bd. IX, (Wien 1890), pag. 58.

Die Filtrate von (Pb-A) im Wasserbade eingedampft und die konzentrierte filtrierte Lösung nochmals mit neutralem Bleiacetat versetzt, gaben keine Fällung mehr. Die klare Lösung wurde deshalb nunmehr mit Bleiessig versetzt, worauf sich alsbald eine gelbe flockige Masse abzuscheiden begann, die sich wieder beim Einstellen in heisses Wasser rasch zusammenballte und dann gut abfiltrieren liess. Diese Fällung, welche vermutlich als die Bleiverbindung eines Cereus-Sapotoxins anzusehen ist, möge mit (Pb-B) bezeichnet sein. Die Ausbeute an basischer Bleifällung betrug aus 100 g Drogenpulver 3,5 g. Die Verarbeitung dieses Produktes wurde vorerst noch nicht weiter ausgeführt, da die Erlangung einer grösseren Menge abgewartet werden soll.

Aus dem Filtrate von (Pb-B) wurde durch Zusatz von ammoniakalischem Bleiessig nochmals ein gelblich-weisser Niederschlag erhalten, der abfiltriert, ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet wurde. Die Ausbeute an diesem Körper, welchen wir (Pb-C) nennen wollen, betrug aus 100 g Drogenpulver 13,5 g. Auch (Pb-C) wurde vorerst noch nicht weiter untersucht. Vielleicht ist in dieser Fällung die Bleiverbindung eines Kohlehydrates enthalten, wie sie von Kobert öfters beobachtet wurde.

Die weitere Verarbeitung der neutralen Bleifällung (Pb-A) wurde anfänglich durch vorsichtiges Ausfällen des vorhandenen Bleies mit verdünnter Schwefelsäure zu erzielen versucht, welcher Weg jedoch zu keinem befriedigenden Resultat führte. Vielfache Versuche ergaben vielmehr, dass die Bleiverbindung am leichtesten mit Hilfe von Schwefelwasserstoff zu zersetzen ist.

Darstellung der Cereïnsäure aus der neutralen Bleifällung (Pb-A).

Je 10 g der auf's feinste zerriebenen Bleiverbindung wurden mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerieben und dann durch allmählichen Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser zersetzt. Das gebildete Schwefelblei schied sich bei weiterem Zusatz von etwas Alkohol gut ab und konnte fast vollständig durch Kolieren durch ein dichtes Flanelltuch entfernt werden. Das getrocknete Schwefelblei¹) wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei sich jedoch ergab, dass es keinen Saponinkörper mehr enthalten hatte. In das etwas bräunlich-gefärbte Filtrat wurde zunächst zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes Kohlensäure eingeleitet, dann nochmals filtriert und schliesslich in einem

---

¹) Fälle, wo Schwefelblei die Saponinkörper occludiert hatten, sind von Kobert und seinen Schülern wiederholt beobachtet worden. (Siehe Dorpater Berichte.)

kleinen Vakuumapparat[1]) im schwach erwärmten Wasserbade eingedampft. Bei genügender Konzentration begann die Cereïnsäure sich als wachsweiche, schwach gelblich-gefärbte Masse auszuscheiden. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde das weitere Eindampfen unterbrochen, das Produkt aus dem Vakuumapparat in eine Glasschale übergeführt und durch Stehenlassen über konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium im Exsiccator völlig vom Wasser befreit. Es hinterblieb eine gelbliche Masse, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess. Die Ausbeute an dieser rohen Cereïnsäure betrug im Durchschnitt aus 10 g Bleiverbindung 5,5 g.

Zur weiteren Reinigung wurden je 1 g der rohen Cereïnsäure (feinst zerrieben!) mit kleinen Mengen absoluten Alkohols wiederholt ausgekocht, wobei sie sich bis auf einen geringen Rückstand zu einer etwas bräunlich-gefärbten Flüssigkeit löste. Die alkoholische Lösung wurde heiss in völlig trocknen, über Natrium destillierten, Aether hineinfiltriert, worauf sich die in Aether unlösliche Cereïnsäure als schneeweisse flockige Masse wieder abschied. Das abgeschiedene Produkt wurde möglichst rasch auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit Aether etwas gewaschen und dann schnell vom Filter in eine Glasschale abgeschabt. Die Glasschale wurde dann umgehend in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und zunächst durch Evakuieren der Aether entfernt. Beim längeren Stehenlassen im Exsiccator, trocknet das Produkt zu einer festen Masse ein, die nun nicht mehr so hygroskopisch war und sich leicht zu einem meist schneeweissen Pulver zerreiben liess. Bei der Ausfällung ist jeder Zutritt von Feuchtigkeit durch stetes Bedecken der Trichter möglichst zu vermeiden, da die Cereïnsäure im ätherfeuchten Zustande mit grösster Begierde Wasser anzieht und zerfliesst. Es ist zweckmässig nicht mehr als je 1 g zur Reinigung zu verwenden, da bei grösseren Mengen der Verlust durch Wasseranziehung bei der Filtration nicht unbedeutend ist. Die Ausbeute an schneeweisser Cereïnsäure beträgt aus 1 g Rohprodukt 0,85 g.

Aus den ätherischen Filtraten wurde durch Ausschütteln mit wenig Wasser stets noch eine kleine Menge der in Lösung gebliebenen Cereïnsäure gewonnen und zwar bei einer Portion im Durchschnitt 0,05 g, so dass die Ausbeute an reinem Produkt aus 1 g roher Cereïnsäure sich auf 0,90 g erhöht.

Eigenschaften und Reaktionen der Cereïnsäure.

Die Cereïnsäure bildet aus Aether gefällt, ein weisses amorphes Pulver, welches auf die Zunge gebracht anfangs milde, dann brennend scharf schmeckt und längere Zeit Kratzen im Halse hinterlässt. In die Nase gebracht, erregt sie heftiges Niesen und bald langandauerndes Brennen. Eine Probe auf Stickstoff nach Lassaigne geprüft, ergab negatives Resultat. Auf Platinblech erhitzt, bläht sie sich unter Abscheidung von Kohle stark auf, welche länger erhitzt vollständig verbrennt.

---

[1]) Ein kleiner Vakuumapparat, ganz von Glas, von **Ehrhardt** & **Metzger** in Darmstadt bezogen, erwies sich hierzu als äusserst brauchbar.

In Wasser löst sich die Substanz zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit leicht auf. Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln stark wie Seifenwasser, noch mehr bei Zusatz von etwas Alkali. Eine konzentrierte wässrige Lösung ist dicklich und schwer filtrierbar, eine verdünnte wässrige Lösung lässt sich jedoch leicht filtrieren. In Wasser unlösliche Körper, z. B. Schwefelblei, bleiben in einer wässrigen Lösung der Cereïnsäure lange suspendiert. In Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Amyl- und Isobutyl-Alkohol löst sie sich, zumal beim Erwärmen, leicht auf, und wird aus den alkoholischen Lösungen durch Zusatz von Aether oder Chloroform wieder gefällt. In Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther ist sie fast unlöslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit intensiv rotbrauner Farbe, beim Stehenlassen färbt sich die Flüssigkeit durch Wasseranziehung vom Rande aus schön rosenrot. Nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung brauner Flocken.

Fröhde's Reagenz löst sie mit schwach gelb-roter Farbe, die allmählich dunkler wird und schliesslich braune Flocken abscheidet.

Etwas Thymol in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, giebt auf Zusatz von etwas Cereïnsäure eine gelb-rote Färbung, die gelinde erwärmt intensiv rubinrot wird. Eine ähnliche Reaktion tritt mit einer Lösung von α-Naphtol in konzentrierter Schwefelsäure ein, indem dieselbe beim gelinden Erwärmen zunächst dunkelrot und dann allmählich blau-violett gefärbt wird. Erdmann's Reagenz löst sie mit orangegelber Farbe.

Rauchende Salpetersäure löst sie mit schwach gelb-roter Farbe. Die Färbung wird nach und nach dunkler und nach einiger Zeit scheiden sich braune Flocken ab.

Besonders schön tritt die Lafon'sche[1]) Reaktion ein. Wird etwas Cereïnsäure mit Alkohol-Schwefelsäure (1 + 1) übergossen, so löst sie sich in der Kälte zu einer hellgelben Flüssigkeit auf. Wird die Lösung gelinde erwärmt, so tritt ein Farbenumschlag in rot-violett ein. Auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung tritt ein mit der

---

[1]) Ph. Lafon, Journ. de Pharm. et de Chim., 1885, Tome XII, pag. 125, sowie Comptes rendus des séances hebdomadaires de l'Académie des sciences, Paris, tome 100, 1885, pag. 1463.

Zeit intensiv werdendes Smaragdgrün auf, wobei die Flüssigkeit stets klar bleibt. Erst bei längerem Stehen trübt sie sich.

Auch die Rosoll'sche[1]) Probe auf Saponine tritt sehr schön ein. Wird eine Probe des Pflanzenpulvers von Cereus gummosus mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so zeigen sich folgende Farbenveränderungen: Erst gelb, dann dunkelgelb, braun, braunrot und schliesslich alkannarot. Sowie wieder frische Pflanzen zur Verfügung stehen, soll versucht werden, mit Hilfe dieser Reaktion Aufschluss über den Sitz der saponinartigen Körper in der lebenden Pflanze zu erhalten.

Konzentrierte Salzsäure löst Cereïnsäure farblos auf, beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet auf Zusatz von etwas Wasser weisse Flocken ab.

Konzentrierte Salpetersäure löst sie farblos, erwärmt keine Trübung, auf Zusatz von Wasser flockige Abscheidung.

Eisessig löst sie farblos auf, erwärmt unverändert, beim Verdünnen mit Wasser keine Abscheidung.

Ammoniak, Kali- und Natronlauge, sowie kohlensaure Alkalien lösen sie mit gelber Farbe leicht auf. Die gelbe Lösung verschwindet auf Säurezusatz wieder. Arbeitet man in konzentrierter Lösung, so erfolgt auf Säurezusatz (HCl) flockige Abscheidung unter Verschwinden der gelben Farbe, auf Zusatz von Ammoniak löst sich die Fällung wieder klar auf.

Eine wässrige Lösung verhält sich gegen nachstehende Reagentien folgendermaſsen:

Barythydrat giebt starke graue Fällung, die in mehr Wasser sich löst.

Chlorcalcium giebt weissen Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Chlorcalcium sich wieder löst.

Ammoniumsulfat erzeugt weisse Fällung.

Eisenchlorid sowie Quecksilberchlorid verändern die Lösung nicht.

Silbernitrat wird beim Erwärmen reduziert, anfangs sofort weissliche Trübung.

Kaliumpermanganat wird reduziert.

Neutrales wässriges Bleiacetat, sowie Bleiessig geben graue Fällungen.

---

[1]) Alex. Rosoll: Beiträge zur Histochemie der Pflanze, Arbeiten des pflanzenphysiologischen Instituts der Wiener Universität 27, Sitzungsbericht d. k. Akademie der Wissensch. 1884, 89, I. Abt. 143.

Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Baryumchlorid, Pikrinsäure, Kupferacetat, Zinnchlorid, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure verändern die Lösung nicht.

Fehling'sche Lösung wird weder in der Kälte, noch beim kurzdauernden Kochen reduziert. Erst nach längerem Kochen tritt eine geringe Reduktion der alkalischen Kupferlösung ein. Wurde jedoch die wässrige Lösung der Cereïnsäure vorher mit verdünnten Mineralsäuren kurze Zeit gekocht, sodann von den sich abscheidenden weissen Flocken abfiltriert, und nun mit dem Filtrat die Fehling'sche Probe angestellt, so tritt alsbald eine deutliche Reduktion und Abscheidung von Kupferoxydul ein. Neben dem reduzierenden Körper bildet sich also beim Kochen einer wässrigen Lösung der Cereïnsäure mit verdünnten Säuren als zweites Spaltungsprodukt, ein in Wasser unlöslicher Körper, der als Cereus-Sapogenin anzusehen ist. Quantitative Spaltungsversuche, sowie eingehende Untersuchung des Cereus-Sapogenins sollen baldmöglichst vorgenommen werden.

Die Cereïnsäure ist also, wie aus der Spaltbarkeit beim Kochen mit Mineralsäuren zu ersehen ist, eine glykosidische Säure, die in dieser Beziehung besonders mit der Kobert'schen Quillayasäure[1], sowie der Polygalasäure[2] und der Ergotinsäure[3] verglichen werden muss.

Elementaranalysen der Cereïnsäure.

Die zur Analyse verwandten Substanzen waren durch wiederholtes Ausfällen aus Alkohol-Aether gereinigt und stellten schneeweisse, völlig aschefreie Pulver dar. Alle zur Analyse verwandten Präparate waren bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden. Die Verbrennung erfolgte im offenen Rohre im Sauerstoffstrome.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

Analyse I: 0,1747 g Substanz gaben 0,3739 g CO_2 und 0,1335 g H_2O,
entsprechend 58,37 % C und 8,49 % H.
Analyse II: 0,1686 g Substanz gaben 0,3615 g CO_2 und 0,1254 g H_2O,
entsprechend 58,47 % C und 8,26 % H.
Analyse III: 0,1753 g Substanz gaben 0,3755 g CO_2 und 0,1320 g H_2O,
entsprechend 58,41 % C und 8,30 % H.
Im Mittel also: 58,416 % C und 8,35 % H.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit der Cereïnsäure auch schon ausgeführt, doch soll von der Aufstellung einer Formel vorerst noch Abstand genommen werden, da die Versuche nur mit geringen Substanzmengen ausgeführt werden konnten, und sie bei der hohen

---

[1] Arch. f. experim. Pathologie u. Pharmakol. Bd. 23 (1887), pag. 233.

[2] Arb. d. pharmakolog. Instituts zu Dorpat Bd. I (1888), pag. 67.

[3] Arb. d. pharmakolog. Instituts zu Dorpat Bd. VIII (1892), pag. 170.

Molekulargrösse zur definitiven Feststellung der Formel erst mit mehr Material wiederholt werden müssen. Dass Molekulargrössenbestimmungen gerade bei den Saponinsubstanzen besonders nötig sind, haben die Arbeiten von Kobert und seinen Schülern dargethan.

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes in Cereus gummosus.

Die quantitative Bestimmung des Saponingehaltes wurde nach der Barytmethode von Christophson[1]) ausgeführt, welche darauf beruht, dass eine wässrige Lösung von Saponin mit Barytwasser einen Niederschlag giebt, der in gesättigtem überschüssigen Barytwasser fast unlöslich ist.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah in folgender Weise: Je 10 g der fein gepulverten Droge wurden mehrmals mit relativ grossen Mengen destillierten Wassers ausgekocht, bis eine Probe der letzten Abkochung beim Schütteln nicht mehr schäumte. Die etwas trüben Dekokte wurden zunächst durch dichtes Flanell koliert und dann anfänglich auf freiem Feuer, bei zunehmender Konzentration jedoch im Wasserbade auf ein kleines Volumen (ca. 15 ccm) eingedampft. Diese konzentrierte Lösung, welche eine bräunliche Farbe besass, wurde nun mit 85%igem Alkohol versetzt, worauf eine reichliche Abscheidung brauner Flocken entstand. Von dieser Ausscheidung wurde heiss abfiltriert und der Rückstand so lange mit 85%igem Alkohol ausgekocht, als derselbe noch etwas davon löste. Sodann wurden die alkoholischen Auszüge in einer Glasschale im Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft, der Rückstand dann wieder in wenig Wasser gelöst und nun mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Es entstand ein dicker graugelber Niederschlag, der nach einiger Zeit auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und solange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen wurde, bis das anfangs braungelbe Filtrat farblos ablief. Der gewonnene Saponinbaryt wurde dann bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichts ergab die letzte Wägung die gewonnene Saponinbarytmenge. Der Saponinbaryt wurde sodann in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, und der Rückstand solange geglüht, bis die Asche fast weiss war. Nach dem Erkalten wurde sie gewogen und ihr Gewicht nebst Filterasche von dem des Saponinbaryts abgezogen. Die Differenz ergab die Menge des vorhanden gewesenen Saponins.

---

[1]) Siehe G. Dragendorff, die qual. u. quant. Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen, Göttingen 1882, pag. 66. Hinweise auf die Mängel dieser Methoden, siehe Kruskal: Arbeiten des pharmakolog. Instituts zu Dorpat, Bd. VI (1891), pag. 44.

Analyse I: 10 g Drogenpulver gaben 4,0850 g bei 110° getrockneten Saponinbaryt. Nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche blieben 1,6527 g Asche.

4,0850 — 1,6527 = 2,4323 g Saponin = 24,32 %.

Analyse II: 10 g Drogenpulver gaben 3,8642 g bei 110° getrockneten Saponinbaryt. Nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche blieben 1,4390 g Asche.

3,8642 — 1,4390 = 2,4252 g Saponin = 24,25 %.

Analyse III: 5 g Drogenpulver gaben 2,0214 g bei 110° getrockneten Saponinbaryt. Nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche blieben 0,8495 g Asche.

2,0214 — 0,8495 = 1,1719 g Saponin = 23,438 %.

Im Mittel also: 24 % Saponin.

Herr Professor Dr. R. Kobert in Rostock hatte die Liebenswürdigkeit mit der isolierten Cereïnsäure einige vorläufige Versuche anzustellen, worüber er mir Folgendes mitteilt:

Zunächst wurde das Verhalten zu Blut geprüft. Bei Benutzung von 1 Teil Schweineblut oder 1 Teil Menschenblut auf 99 Teile physiologische (0,8 %ige) Kochsalzlösung wurde folgendes Ergebnis erhalten:

10 ccm des Gemisches + 5 mg Cereïnsäure: sofortige Auflösung aller Blutkörperchen.

10 ccm des Gemisches + 1 mg Cereïnsäure: nach 5 Minuten völlige Lösung der Blutkörperchen.

10 ccm des Gemisches + 0,5 mg Cereïnsäure: nach zwei Stunden unvollkommene, aber in der nächsten Stunde noch zunehmende und nach vier Stunden völlig werdende Lösung der Blutkörperchen.

Das Ergebnis ist demnach folgendes: **Die roten Blutkörperchen von 1 %igem Menschen- und Schweineblut werden bei einer Verdünnung des Giftes von 1 : 10000 rasch und völlig**, bei einer Verdünnung des Giftes von 1 : 20000 auch noch völlig, — aber langsam, und bei einer Verdünnung von 1 : 30000 noch teilweise gelöst. Auf **Rinderblut** wirkt das Gift etwas langsamer und schwächer; immerhin **löst es bei 1 : 10000 binnen vier Stunden die roten Blutkörperchen desselben noch völlig auf.** In Bezug auf Blutwirkung ergiebt sich demnach, dass nach der von Kobert[1]) aufgestellten Reihenfolge der giftigen Blutwirkung der Saponine bei direktem Zusatz zu 1 %igem Blutkochsalzgemisch die Cereïnsäure ungefähr so stark wie Quillaya-Sapotoxin wirkt. Es wäre jedoch sehr unrichtig, wenn wir daraus schliessen wollten, dass auch bei Einspritzung ins Blut die Cereïnsäure ebenso giftig wäre, als das Quillaya-Sapotoxin. Bei Einspritzung ins Blut erwies sich nämlich die Cereïnsäure als nicht sehr giftig. Während Sapotoxin schon bei 0,5 mg pro Kilogramm Tier tötet, blieb ein Kaninchen von 2500 g Gewicht, welchem 40 mg Cereïnsäure auf einmal intravenös eingeführt wurden, am Leben.

---

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen (Stuttgart 1893), pag. 115.

Bei einem weiteren Versuch wurden 80 mg direkt ins Blut eingeführt, wobei das Tier ebenfalls am Leben blieb. Allerdings war bei dieser Dosis das Allgemeinbefinden gestört, indem das Tier 24 Stunden nichts frass und keinen Harn entleerte. Nach 28 Stunden kam ein hellgelber, klarer, saurer Hungerharn ohne Eiweiss, ohne Blut und ohne Zucker (Gärung negativ). Eine tötliche Wirkung trat bei einem kleineren Kaninchen erst ein, als ihm 193 mg Cereïnsäure pro 1700 g Körpergewicht binnen 5 Minuten ins Blut der grossen Halsvene eingespritzt wurden, und zwar war auch hier das Verhalten des Tieres gleich nach der Injektion ein noch scheinbar ganz normales. Erst nach 5 Stunden trat unter kurzen Krämpfen der Tod ein. Die tötliche Dosis vom Blute aus beträgt also für Cereïnsäure über 100 mg pro Kilogramm Tier, ist also mindestens 200 mal grösser als beim Quillaya-Sapotoxin. Auch bei Versuchen an Fröschen erwies sich die Substanz als viel weniger wirksam als das Quillaya-Sapotoxin.

Die Untersuchung der aus den oben angeführten Cacteen isolierten Stoffe, sowie diejenige einiger anderen kalifornischen Drogen werden fortgesetzt und hoffe ich demnächst weitere Resultate mitteilen zu können. Es sei jetzt schon darauf hingewiesen, dass die Firma E. Merck in Darmstadt sowohl die Alkaloide aus *Pilocereus Sargentianus* und *Cereus pecten aboriginum*, als auch die Saponinkörper aus *Cereus gummosus* demnächst in grösserem Maſsstabe herstellen und alsdann in den Handel bringen wird.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professor Dr. A. Heffter und Professor Dr. R. Kobert auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für die Ausführung der pharmakologischen Versuche auszudrücken.

Darmstadt, den 25. November 1900.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Institutes der Königlichen Akademie zu Münster i. Westf.

Ueber mangansaures und manganigsaures Baryum.

Von G. Kassner und H. Keller.

(Eingegangen den 6. VII. 1901.)

Da der eine von uns sich vor längerer Zeit mit dem Baryummanganat und seinen Eigenschaften beschäftigt hatte und ihm mittlerweile Zweifel an manchen Resultaten der Arbeit von Jolles[1]) über Manganate und Manganite aufgestiegen waren, wurde das Studium des Körpers von uns beiden nochmals wieder aufgenommen.

Das zur Darstellung des mangansauren Baryums notwendige mangansaure Kalium wurde nach einem von der Jolles'schen Methode etwas abweichenden Verfahren dargestellt. Statt äquivalente Mengen $KMnO_4$ und KOH anzuwenden, wurde von letzterem das Eineinhalb- bis Zweifache des Aequivalentgewichtes in Anwendung gebracht. Die Art der Darstellung war wechselnd.

Einmal wurde das Kaliumhydrat in wenig Wasser gelöst und das sehr fein zerriebene übermangansaure Kalium in die kochende Kalilauge eingetragen. Die Mischung wurde bei starkem Erhitzen so lange kräftig umgerührt, bis das Wasser verdunstet war. Die fast trockene Masse wurde sofort auf einer Thonplatte ausgebreitet, und diese schnell in eine dicht verschliessbare Muffel gebracht, die sich in dem bereits erhitzten Ofen befand. Die Erhitzung dauerte nur so lange, bis man annehmen konnte, dass die ganze Masse gleichmässige Temperatur besass. Während des Erhitzens wurde ein starker Strom kohlensäurefreier Luft in die Muffel geleitet. Es war durch Versuche festgestellt worden, dass die Bildung des mangansauren Kaliums augenblicklich dann erfolgt, wenn die beiden Komponenten unter innigster Berührung einer gewissen Temperatur ausgesetzt werden und dass ein länger andauerndes Erhitzen zwecklos ist. Was die Temperatur anbelangt, bei der die Bildung des Manganats erfolgt, so scheint diese von der Höhe wie sie Jolles angiebt (schwache Rotglut) nicht erforderlich zu sein. Wir haben gefunden, dass eine Temperatur von 200—300° bereits genügt; denn schon beim Eindampfen der Mischung bildet sich an den stärker erhitzten Stellen, wie am Boden und an den Rändern der Porzellanschale das Manganat. Auch wurde andererseits festgestellt, dass anhaltendes Kochen von Permanganat mit Kalilauge zur Bildung des Manganats nicht ausreicht. Die andere Methode zur Darstellung des Kaliummanganats war folgende. Eine flache Flasche aus gewöhnlichem Glase, deren Form sich dem Innern der Muffel möglichst genau anpasste, wurde etwa bis zu einem Drittel mit Wasser gefüllt. Die Menge dieses Wassers war sehr viel grösser, als die Wassermenge, die bei der oben beschriebenen Methode zur Anwendung kam. Das Kaliumhydrat wurde in diesem Wasser gelöst, und die erforderliche Menge Kaliumpermanganat in Gestalt feinsten Pulvers zugemischt. Die so beschickte Flasche wurde mit Asbestpappe umwickelt, in die Muffel des nur mässig erwärmten Ofens geschoben. Die Anheizung geschah mit der unter den obwaltenden Umständen notwendigen Vorsicht.

---

[1]) Adolf Jolles; Ztschr. f. Naturw. [4] 5, pag. 423.

Dies Verfahren hat den Vorzug, dass man den Verlauf der Reaktion genau verfolgen und deren Ende leicht daran erkennen kann, dass die nach dem Eintrocknen der Mischung noch entweichenden Dämpfe, die von dem bei der Reaktion entstehenden Wasser herrühren, nach und nach geringer werden und schliesslich kaum mehr wahrzunehmen sind.

Die Höhe der Temperatur betrug ungefähr 300°, die Dauer der Erhitzung bis zum Eintrocknen der Masse betrug etwa eine, und nach dem Eintrocknen noch eine Stunde. Gerade der Umstand, dass eine Aufnahme von Kohlensäure nicht stattfinden kann, veranlasste uns, die Flasche zur Anwendung zu bringen; denn es hatte sich bei dem ersten Verfahren gezeigt, dass die Muffel zu porös war, um allein die an Kohlensäure so reichen Verbrennungsgase des Ofens abzuhalten. Leider wird jedoch dieser grosse Vorzug der Flasche dadurch illusorisch, dass die in ihr andauernd kochende Kalilauge statt der Kohlensäure Kieselsäure aufnimmt. Durch eine Verringerung des zum Lösen des Kaliumhydrats verwendeten Wassers würde dieser Uebelstand zwar wohl auf ein Minimum reduziert werden können; dann aber wieder treibt der entweichende Sauerstoff die breiige Masse gern aus der Flaschenöffnung heraus.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Kaliummanganat ist, zerrieben, ein schwarzgrünes Pulver, dessen Farbe um so mehr ins Grüne übergeht, je mehr freies Kaliumhydrat es enthält.

Ein Kaliummanganat aus äquivalenten Mengen Kaliumpermanganat und Kaliumhydrat darzustellen, ist uns niemals gelungen, da die Lösung eines solchen nicht einmal so lange grün bleibt, bis sie filtriert ist. Dass übrigens das Kaliummanganat in wässeriger Lösung nur dann beständig ist, wenn es einen Ueberschuss an Kaliumhydrat enthält, ist eine seit langem bekannte Thatsache.

Zur Darstellung des mangansauren Baryums wurde das mangansaure Kalium in wenig Wasser, dem noch etwas Kaliumhydrat zugefügt war, gelöst. Die entstandene dunkelgrüne Flüssigkeit wurde nach kurzem Absitzenlassen durch Asbest mit Hilfe einer kräftig wirkenden Wasserstrahlpumpe filtriert. Während des Filtrierens hielten wir den Trichter gut verschlossen. Die zum Filtrieren erforderliche Luft wurde durch ein mit Natronkalk gefülltes Glasröhrchen zugeführt. Die filtrierte Lösung wurde sofort unter Umrühren mit einer Lösung von Baryumchlorid in einem hohen und engen Glascylinder vermischt.

Das auf diese Weise sich bildende Baryummanganat ist ein feinkörniges, dunkelblaues Pulver, das sich leicht absetzt und durch Ab-

und Zugiessen von heissem Waschwasser in sehr kurzer Zeit so sehr gereinigt werden kann, dass eine Probe des Waschwassers eine Chlor-Reaktion nicht mehr zeigt.

Es ist kaum nötig, mit Jolles das Auswaschen in einem geschlossenen Apparat vorzunehmen; denn die Kohlensäure der Luft hat keine andere Wirkung, als dass sie auf der Oberfläche des Waschwassers eine Haut von kohlensaurem Baryum erzeugt, die mit zunehmender Reinheit dünner wird und während des Abgiessens des Waschwassers leicht mit diesem entfernt werden kann.

Ein Teil des schliesslich mit Hilfe der Saugpumpe abfiltrierten Präparats wurde ein halbes Jahr lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der übrige Teil wurde nach vierwöchentlichem Trocknen im Vakuum der Analyse unterworfen.

Zur Untersuchung gelangten zwei Präparate. Das zur Darstellung des Präparates I benutzte Kaliummanganat war nach der zuerst, und das zur Darstellung des Präparates II benutzte, nach der zuletzt beschriebenen Methode dargestellt worden.

Analyse der gewonnenen Präparate.

Bestimmung des Wassers. Diese wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz, in einem Schiffchen abgewogen, im Glasrohr erhitzt wurde. Das Wasser wurde mit Hilfe eines getrockneten Luftstromes im Chlorcalcium-Rohr aufgefangen und gewogen.

Präparat I.

1. 0,5415 g Substanz ergaben 0,0065 g = 1,200 % H_2O
2. 0,4155 „ „ „ 0,0045 „ = 1,083 „ „

im Mittel: 1,14 „ „

Präparat II.

1. 0,7495 g Substanz ergaben 0,0224 g = 2,99 % H_2O
2. 0,8184 „ „ „ 0,0242 „ = 2,96 „ „

im Mittel: 2,97 „ „

Bestimmung der Kohlensäure. Die Kohlensäure wurde durch Salpetersäure unter Erhitzen ausgetrieben und mittelst eines von Kohlensäure befreiten Luftstromes in einem Kali-Röhrchen aufgefangen und gewogen.

Präparat I.

1. 1,24775 g Substanz lieferten 0,0372 g = 2,98 % CO_2
2. 1,214 „ „ „ 0,0355 „ = 2,92 „ „

im Mittel: 2,95 „ „

Präparat II.

1. 1,1168 g Substanz lieferten 0,0230 g = 2,060 % CO_2
2. 1,1058 „ „ „ 0,0228 „ = 2,062 „ „

im Mittel: 2,06 „ „

Bestimmung des Sauerstoffes. Sie wurde jodometrisch ausgeführt.

Präparat I.

1. 0,1035 g Subst. verbr. 14,65 ccm = 0,1 g Subst. 14,15 ccm Thiosulfat-Lsg.*)
2. 0,1220 „ „ „ 17,30 „ = 0,1 „ „ 14,18 „ „
3. 0,1205 „ „ „ 17,00 „ = 0,1 „ „ 14,11 „ „
4. 0,1200 „ „ „ 16,95 „ = 0,1 „ „ 14,13 „ „

im Mittel verbraucht: 0,1 „ „ 14,14 „ „

Dem entspricht eine Sauerstoffmenge von 11,37 %.

Präparat II.

1. 0,1302 g Subst. verbr. 18,90 ccm = 0,1 g Subst. 14,52 ccm Thiosulfat-Lsg.
2. 0,0822 „ „ „ 11,95 „ = 0,1 „ „ 14,54 „ „

im Mittel verbraucht: 0,1 „ „ 14,53 „ „

Dem entspricht eine Sauerstoffmenge von 11,00 %.

Bestimmung des Baryums. Das Baryum wurde als Sulfat gefällt und gewogen.

Präparat I.

1. 1,1355 g Substanz lieferten 1,0207 g $BaSO_4$ = 52,90 % Ba
2. 0,9050 „ „ „ 0,8112 „ „ = 52,75 „ „
3. 1,3013 „ „ „ 1,1690 „ „ = 52,86 „ „

im Mittel: 52,84 „ „

Präparat II.

1. 1,9270 g Substanz lieferten 1,5904 g $BaSO_4$ = 48,58 % Ba
2. 1,9972 „ „ „ 1,6464 „ „ = 48,52 „ „

im Mittel: 48,55 „ „

Bestimmung des Mangans. Das Mangan wurde als Karbonat gefällt und als Oxyduloxyd gewogen.

Präparat I.

1. 1,1355 g Substanz lieferten 0,3057 g Mn_3O_4 = 19,40 % Mn
2. 1,3630 „ „ „ 0,3640 „ „ = 19,24 „ „

im Mittel: 19,32 „ „

Präparat II.

Das Mangan wurde als phosphorsaures Ammon-Mangan gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

1. 2,0408 g Substanz ergaben 1,0876 g $Mn_2P_2O_7$ = 20,64 % Mn
2. 1,6565 „ „ „ 0,8922 „ „ = 20,87 „ „

im Mittel: 20,75 „ „

---

*) **Anmerkung:** Einstellung der Thiosulfat-Lösung für Präparat I.

1. 0,1077 g Jod verbrauchten 8,45 ccm; oder 1 ccm entsprach 0,01275 g Jod
2. 0,11275 „ „ „ 8,85 „ „ 1 „ „ 0,01274 „ „

im Mittel entsprach 1 ccm Lösung 0,01274 „ „

Für Präparat II:

1. 0,0894 g Jod verbr. 7,45 ccm; oder 1 ccm entsprach 0,012 g Jod
2. 0,1126 „ „ „ 9,35 „ „ 1 „ „ 0,012 „ „
3. 0,1188 „ „ „ 9,90 „ „ 1 „ „ 0,012 „ „

Bestimmung des im Präparat II enthaltenen in HCl unlöslichen Rückstandes: $BaSiO_3$.

1. 2,0408 g Substanz hinterliessen 0,0684 g = 3,35 %
2. 1,6556 „ „ „ 0,0534 „ = 3,23 „

im Mittel: 3,29 „

Zusammenstellung der analytischen Resultate.

	Präparat I.	Präparat II.
H_2O	1,14 %	2,97 %
O	11,37 „	11,00 „
CO_2	2,95 „	2,06 „
BaO	58,99 „	54,20 „
MnO	24,94 „	26,79 „
Rückstand	—	3,29 „
	99,39 %	100,31 %.

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

	Präparat I.	Präparat II.
O	11,50 %	11,34 %
CO_2	2,98 „	2,12 „
BaO	59,68 „	55,85 „
MnO	25,23 „	27,61 „
Rückstand	—	3.39 „
	99,39 %	100,31 %.

Berechnung und Beurteilung der analytischen Ergebnisse.

Aus dem Ergebnis der Analysen die wahre Zusammensetzung der Präparate zu berechnen, ist eine schwierige Aufgabe.

Wenn man auf Grund der Sauerstoff-Bestimmung den Gehalt der Präparate an Baryummanganat berechnet, so erhält man für

	Präparat I.	Präparat II.
$BaMnO_4$	92,14 %	90,86 %.

Diesen Baryummanganat-Mengen entspricht die Menge Baryumoxyd:

BaO	55,13 %	54,36 %.

Wenn man von den gefundenen Mengen an BaO diejenigen abzieht, die an die Kohlensäure gebunden sind, so bleibt der Rest:

BaO	49,29 %	48,46 %.

Man ersieht daraus, dass die gefundene Menge an BaO für die aus dem Sauerstoff-Gehalt berechnete Menge an Manganat nicht ausreicht. Es muss also in den Präparaten entweder eine gewisse Menge eines Körpers vorhanden sein, der verhältnismässig weniger Baryum enthält, als das Manganat, oder ein Teil des Sauerstoffs muss anderweitig gebunden sein.

Jolles hilft sich in der Weise, dass er aus der Ba-Menge — nach Abzug des im Karbonat enthaltenen Teils — die in seinen Präparaten enthaltene Menge an Manganat berechnet und den überschüssigen Sauerstoff als Braunstein verrechnet.

Die auf diesem Wege gefundene Zusammensetzung zweier seiner Präparate giebt er, wie folgt, an

	Präparat I.	Präparat II.
$BaMnO_4$	80,920	82,820
MnO_2	9,578	12,000
$BaCO_3$	9,415	5.095
	99,913	99,915.

Dass der Baryum- und Sauerstoff-Gehalt der angeführten Präparate mit den in der Analyse gefundenen Mengen übereinstimmt, ist klar. Beweisend in gewisser Hinsicht ist nur, wenn die in der angeführten Zusammensetzung enthaltene Mangan-Menge mit der gefundenen übereinstimmt. Für sein Präparat I giebt Jolles an:

	Berechnet:	Gefunden:
Mn	23,50	23,02.

Wollten wir die Zusammensetzung unserer Präparate in derselben Weise wie Jolles auf Grund der oben mitgeteilten Ergebnisse der Analyse zu ermitteln suchen, so erhielten wir folgende Zusammenstellung:

	Präparat I.	Präparat II.
$BaMnO_4$	82,39	81,00
MnO_2	6,62	6,69
$BaCO_3$	13,37	9,51
Rückstand	—	3,39
	102,38	100,59.

Der Prozentgehalt MnO derartig zusammengesetzter Präparate würde betragen für

	Präparat I.		Präparat II.	
	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:
MnO	28,22	25,23	27,89	27,61.

Wie man sieht, beträgt die Summe der berechneten Bestandteile des Präparates I 2,99% mehr, als die Summe der durch die Analyse gefundenen; zudem übersteigt der berechnete Mangan-Gehalt den gefundenen genau um ebensoviel, nämlich um 2,99 %, während die berechnete Zusammensetzung des Präparates II mit der gefundenen befriedigend übereinstimmt.

Bevor wir jedoch über das verschiedene Verhalten der beiden Präparate Erwägungen anstellen, möchten wir zwei Fragen erörtern, 1. Wie kommt es, dass die Präparate Braunstein überhaupt enthalten können? und 2. Ist es möglich, oder vielmehr wahrscheinlich, dass die Präparate 6 bis 9 % Braunstein enthalten.

Was die erste Frage: „Wie kann Braunstein aus Baryummanganat entstehen“ angeht, so giebt es dafür unseres Erachtens nur zwei Möglichkeiten. Wenn nämlich die zur Darstellung des Baryummanganats verwendete Kaliummanganat-Lösung vor ihrer Vermischung mit der Baryumchloridlösung filtriert wurde — was als selbstverständlich angesehen werden muss, — so kann das frisch gefällte Baryummanganat im ersten Augenblick seiner Existenz unmöglich Braunstein enthalten. Wenn es später thatsächlich solchen enthält, so kann derselbe nur dadurch entstehen, dass entweder die Kohlensäure der Luft, oder das Waschwasser zersetzend auf das Manganat einwirkt.

Beide Zersetzungen vollziehen sich aber nach bekannten, im wesentlichen übereinstimmenden Gleichungen:

1. $2\,CO_2 + 3\,BaMnO_4 = Ba(MnO_4)_2 + 2\,BaCO_3 + MnO_2$;
2. $2\,H_2O + 3\,BaMnO_4 = Ba(MnO_4)_2 + 2\,Ba(OH)_2 + MnO_2$.

Fassen wir zunächst die erste Gleichung ins Auge, so sehen wir sofort, dass, wenn der Braunstein durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft entstanden wäre, für jedes Molekül Braunstein nebenbei zwei Moleküle Baryumkarbonat in den Präparaten vorhanden sein müssten.

Untersuchen wir nach dieser Richtung hin die durch Rechnung gefundene, oben angeführte Zusammensetzung der vier Präparate, so ergiebt sich, dass die beiden Jolles'schen Präparate mindestens

$BaCO_3$ 43,46 und 54,45 %

und die beiden unserigen wenigstens

$BaCO_3$ 30,04 und 30,36 %

enthalten müssten.

Daraus folgt, dass die angeführten Braunsteinmengen durch Einwirkung von Kohlensäure nicht entstanden sein können.

(Fortsetzung folgt.)

Bei der zersetzenden Einwirkung des Waschwassers lässt sich ein ähnlicher Beweis zwar nicht mit derselben Sicherheit führen, weil die Zersetzungsprodukte: $Ba(OH)_2$ und $Ba(MnO_4)_2$ beide in Wasser löslich sind und somit im Präparat nicht mehr nachgewiesen werden können. Es lässt sich jedoch zeigen, dass es auch kaum möglich, oder doch höchst unwahrscheinlich ist, dass die angeführten Braunsteinmengen durch den zersetzenden Einfluss des Wassers entstanden sein könnten; denn aus der zweiten Gleichung ersieht man, dass zur Bildung eines Moleküls Braunsteins drei Moleküle Baryummanganat zersetzt werden müssen; oder, dass zur Bildung der in den Jolles'schen Präparaten angegebenen Braunsteinmengen an $BaMnO_4$ 84,68 und 106,1 % und zur Bildung der in unseren Präparaten angegebenen Braunsteinmengen an $BaMnO_4$ 58,58 und 59,15 % erforderlich sein würden.

Dass das Wasser einen derartig zersetzenden Einfluss auf das Baryummanganat, das selbst fast ganz unlöslich darin ist, ausüben sollte, ist nicht sehr wahrscheinlich; immerhin muss zugegeben werden, dass durch die Zusammenwirkung beider Arten von Zersetzung eine mehr oder minder erhebliche Menge von Braunstein entstehen kann.

Die Zusammensetzung der Präparate lässt sich jedoch noch in anderer Weise berechnen.

Wir haben vorhin (Seite 478) gefunden, dass, wenn man auf Grund der Sauerstoff-Bestimmung den Gehalt an Baryummanganat berechnet, man einen so hohen Prozentsatz davon erhält, dass die gefundene Baryum-Menge dazu nicht ausreicht.

Hieraus haben wir den naheliegenden Schluss gezogen, dass in den Präparaten entweder eine gewisse Menge eines Körpers vorhanden sein müsse, der verhältnismässig weniger Baryum enthalte, als das Manganat, oder, dass ein Teil des Sauerstoffs anderweitig gebunden sein müsse. In Bezug auf die letzte Möglichkeit konnte natürlich nur an den Braunstein gedacht werden. Da aber unsere Untersuchung ergeben hat, dass es nicht als wahrscheinlich anzusehen ist, dass der ganze Ueberschuss an Sauerstoff als Braunstein in den Präparaten enthalten sei, so muss auch die erste Alternative angenommen werden: es muss ein Körper vorhanden sein, der verhältnismässig weniger Baryum enthält, als das Manganat.

Diese Vermutung bestätigt sich durch folgende Untersuchung: Ein Präparat, das unmittelbar nach seiner Darstellung, mit Wasser geschüttelt, dieses kaum violett färbte, lieferte einige Monate später — es war in einem Präparatenglase aufbewahrt gewesen — bei Wiederholung des Versuches eine tiefdunkelviolette Lösung.

Dies beweist, dass das Manganat bereits erhebliche Mengen Permanganat enthielt. Das Permanganat ist aber eine solche Verbindung, die weniger Baryum enthält; denn in demselben ist mit der Gruppe MnO_4 genau nur halb so viel Baryum verbunden wie im Manganat.

Da es demnach in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass alle Präparate, die mehr oder weniger mit der Luft in Berührung gekommen sind — und das dürfte sich wohl kaum ganz vermeiden lassen — mehr oder weniger Permanganat enthalten, so muss dieser Umstand bei der Berechnung ihrer Zusammensetzung berücksichtigt werden.

Wir wollen eine derartige Berechnung durchführen und zwar zunächst für unser Präparat I.

Die in dem Präparat enthaltene Menge an Baryummanganat lässt sich sowohl berechnen auf Grund der Baryumbestimmung, als auch auf Grund des ermittelten Sauerstoff-Gehaltes.

Aus der Gleichung, in deren Sinne die Einwirkung der Kohlensäure auf Baryummanganat vor sich geht:

$$2\,CO_2 + 3\,BaMnO_4 = Ba(MnO_4)_2 + MnO_2 + 2\,BaCO_3$$

ersieht man, dass behufs Berechnung der Menge des mangansauren Baryums für jedes entstandene Molekül übermangansauren Baryums von der in der Analyse gefundenen Menge an BaO ein Molekül und von der gefundenen Sauerstoffmenge sechs Atome abzuziehen sind.

Die nachgewiesene Kohlensäuremenge verlangt 10,39% BaO, sodass noch 49,29% BaO übrig bleiben.

Bezeichnen wir mit x die im Präparat enthaltenen Prozente an $BaMnO_4$ und mit y die Prozente desjenigen Teils an BaO, der im entstandenen übermangansauren Baryum enthalten ist, so können wir folgende mathematische Gleichung bilden:

$$\frac{153,4}{256,4} = \frac{49,29 - y}{x} = \frac{49,29}{x} - \frac{y}{x}.$$

256,4 ist das Molekulargewicht von $BaMnO_4$, und 153,4 das von BaO.

Bei der Oxydation der Salzsäure vermittelst $BaMnO_4$ zwecks jodometrischer Bestimmung des Sauerstoffs geben je 256,4 g $BaMnO_4$ 32 g Sauerstoff ab; folglich entsprechen je 32 g Sauerstoff 256,4 g $BaMnO_4$. Wir erhalten daher, wenn wir mit x wieder die Anzahl Prozente an $BaMnO_4$, mit z aber die Anzahl Prozente an Sauerstoff, die in einem Molekül übermangansaurem Baryum, vermehrt um diejenigen Prozente an Sauerstoff, die in einem Molekül Braunstein enthalten sind, bezeichnen, die zweite mathematische Gleichung:

$$\frac{32}{256,4} = \frac{11,5 - z}{x} = \frac{11,5}{x} - \frac{z}{x}.$$

Wir bekommen somit zwei Gleichungen mit drei Unbekannten, die bekanntlich nur dann zu lösen sind, wenn zwischen zwei Unbekannten bekannte Beziehungen bestehen.

Solche bekannte Beziehungen liegen hier vor; denn es ist unter Berücksichtigung der chemischen Gleichung:

$$\frac{z}{96} = \frac{y}{153,4} \text{ oder } z = \frac{96}{153,4}y.$$

Setzen wir diesen Wert von z in die zweite Gleichung ein, so haben wir die beiden Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\frac{153,4}{256,4} = \frac{49,29}{x} - \frac{y}{x} \text{ und } \frac{32}{256,4} = \frac{11,5}{x} - \frac{96}{153,4} \cdot \frac{y}{x},$$

die nach den Regeln der Algebra aufgelöst, für x und y die Werte: $x=77,5$ und $y=2,92$ geben.

Die Zahl 77,5 bezeichnet also die im Präparat enthaltenen Prozente an Baryummanganat, und die Zahl 2,92 die im nebenbei entstandenen übermangansauren Baryum enthaltenen Prozente an BaO.

Dieser BaO-Menge entsprechen 7,15% Baryumpermanganat und mit Berücksichtigung der chemischen Gleichung auch 1,66% Braunstein.

Berechnen wir nach demselben Verfahren auch die Zusammensetzung unseres Präparates II, so erhalten wir die Werte $x=76,075$ und $y=2,95$.

Nach dieser Art der Berechnung würde sich demnach die Zusammensetzung unserer beiden Präparate folgendermaſsen gestalten:

	Präparat I.	Präparat II.
$BaMnO_4$	77,50	76,08
$Ba(MnO_4)_2$	7,15	7,22
MnO_2	1,66	1,67
$BaCO_3$	13,37	9,51
Rückstand	—	3,39
	99,68	97,87.

Wenn wir aus dieser Zusammensetzung die entsprechenden Prozente an Sauerstoff, Baryumoxyd und Manganoxydul berechnen, um sie mit den in der Analyse gefundenen Mengen zu vergleichen, so ergiebt sich für

Präparat I.

		Berechnet:	Gefunden:
O	$9,67 + 1,56 + 0,30$	$= 11,53\%$	11,50%
BaO	$46,37 + 2,92 + 10,39$	$= 59,68$ „	59,68 „
MnO	$21,46 + 2,70 + 1,35$	$= 25,51$ „	25,23 „

Präparat II.

		Berechnet:	Gefunden:
O	$9,49 + 1,54 + 0,31$	$= 11,34\%$	11,34%
BaO	$45,52 + 2,95 + 7,39$	$= 55,86$ „	55,85 „
MnO	$21,07 + 2,73 + 1,37$	$= 25,17$ „	27,61 „

Während die nach dem Jolles'schen Rechnungsverfahren berechnete Zusammensetzung, wie wir oben gesehen haben, beim Präparat I von der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung, insbesondere im Hinblick auf den Prozentgehalt an MnO erheblich abwich und beim Präparat II keine nennenswerte Abweichung zeigte, ergiebt diese Berechnungsart gerade das Umgekehrte. Beim Präparat I zeigen die berechneten und gefundenen Werte eine gute Uebereinstimmung; beim Präparat II aber bleibt sowohl die Summe der berechneten Werte um 2,44% hinter der Summe der gefundenen Werte, als auch der berechnete Mangan-Gehalt um genau ebensoviel hinter dem gefundenen Mangan-Gehalt zurück.

Ob man daraus den Schluss ziehen darf, dass dem Präparat I die nach unserem Verfahren und dem Präparat II die nach dem von Jolles durchgeführten Verfahren berechnete Zusammensetzung, also mit Verzicht auf einen etwaigen Betrag an Permanganat zukomme, erscheint uns sehr zweifelhaft, da kaum anzunehmen ist, dass ein Körper unter annähernd denselben Bedingungen sich auf zwei so verschiedene Arten zersetzen sollte. Doch halten wir es aber wohl für möglich, dass das Präparat II, ausser durch Kohlensäure, auch eine gewisse stärkere Zersetzung durch Waschwasser erfahren hat, weil bei diesem Präparat zur beschleunigten Entfernung des Baryts versuchsweise eine Quantität Chlorammonium während des Auswaschens zugesetzt wurde. Dann würde hier (Präparat II) der Ueberschuss an Mangan als Braunstein anzusprechen sein, dessen Betrag sich der oben angeführten Berechnung entzieht.

Reduktion des mangansauren Baryums zu manganigsaurem Baryum.

Jolles führte die Reduktion durch Kochen des mangansauren Baryums in einer Lösung von Ferrocyankalium aus. Wir benutzten zu diesem Zweck zunächst versuchsweise die käufliche Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Um hiermit zum Ziele zu gelangen, ist es notwendig, frisch gefälltes Baryummanganat, das sofort nach dem Auswaschen in noch feuchtem Zustande mit der Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt werden muss, anzuwenden.

Diese Art der Reduktion hat den Vorzug, dass das Präparat nicht verunreinigt wird, namentlich nicht mit Eisenoxyd. Sie hat aber den Nachteil, dass die Reaktion sehr langsam verläuft und infolge dessen eine sehr grosse Menge der nur 3%igen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung erforderlich ist. Etwa 90 g Baryummanganat erforderten 3 Liter der Lösung. Hieraus entsteht ferner der Nachteil, dass trotz der grössten Vorsicht, infolge des sehr oft zu wiederholenden Abgiessens des Wassers und Zugiessens von frischer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, die Kohlensäure der Luft einen grossen Teil des Körpers zersetzt.

Ein zweites Präparat wurde hergestellt durch Reduktion mittelst Ferrocyankaliums. Hierbei ist ein früher nicht bekannter Umstand zu beachten, auf den Jolles nicht hingewiesen hat. Durch Kochen oder auch schon Erwärmung über 60°, wie auch durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird aus Lösungen, die Ferricyankalium enthalten aus dem durch Dissociation entstandenen löslichen Eisenhydrat unlösliches Eisenoxydhydrat gebildet, welches von dem Cyankalium nicht mehr in Ferrocyansalz übergeführt wird[1]). Obschon es sich in diesem Falle zwar nicht um die oxydierende Wirkung des Ferricyankaliums, sondern um die reduzierende des Ferrocyankaliums handelt, so ist klar, dass die Lösung nach kurzem Erhitzen neben freiem Alkali auch Ferricyankalium enthält. Uebrigens macht sich nach unseren Erfahrungen die oxydierende Eigenschaft des Ferricyankaliums derartig geltend, dass selbst bei grossem Ueberschuss von Ferrocyankalium die Reduktion nur dann gelingt, wenn in kurzen Zwischenräumen das entstandene KOH durch Zusatz von Ammoniumchlorid entfernt wird. Aber hierbei ist ein Ueberschuss zu vermeiden; denn das durch die Reduktion des Baryummanganats entstandene Manganit zerfällt, wie wir nachher sehen werden, zum grossen Teil in MnO_2 und BaO. Letzteres bildet bekanntlich mit NH_4Cl Baryumchlorid, das sich seinerseits mit Ferrocyankalium in eine schwerlösliche Doppelverbindung umsetzt, die, wenn sie in grösserer Menge vorhanden ist, sich durch Auswaschen nur schwer entfernen lässt.

Bei Darstellung des in Rede stehenden Präparates waren schon einige derartige Krystalle entstanden, die sich an der Wand des Kolbens anhefteten, aber durch Auswaschen mit heissem Wasser noch beseitigt werden konnten.

Aus dem soeben angegebenen Grunde wurde die Ferrocyankalium-Lösung nicht gekocht, sondern nur auf dem Dampfbade erhitzt. Trotzdem aber war das reduzierte Präparat nicht frei von Eisen.

Die Reaktion, die bei Abwesenheit von Alkali fast sofort erfolgte, wie man nach jedem Zusatze von NH_4Cl beobachten konnte, wurde ebenso wie von Jolles erst dann als beendet angesehen, als eine ausgewaschene Probe des Manganits auf Zusatz von Salpetersäure keine Rotfärbung mehr zeigte.

Das nach dieser zweiten Methode erhaltene Manganit wurde selbstverständlich solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis in dem Waschwasser Ferrocyankalium, das in grossem Ueberschuss angewandt worden war, nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) Georg Kassner, Arch. d. Pharm. Bd. 234, Heft 5, 1896. **Beitrag zur Kenntnis der Ferricyansalze und ihrer Anwendung als Oxydationsmittel.**

Beide Präparate waren im trockenen Zustande gelbbraune, sehr poröse und daher voluminöse Pulver.

Analyse der erhaltenen Präparate.

Bestimmung des Wassers.

Präparat III.

1. 0,5864 g Substanz ergaben 0,0524 g = 8,94 % H_2O
2. 0,8032 „ „ „ 0,0724 „ = 9,01 „ „
3. 0,5695 „ „ „ 0,0502 „ = 8,81 „ „

im Mittel: 8,92 „ „

Präparat IV.

1. 0,4565 g Substanz ergaben 0,0740 g = 16,21 % H_2O
2. 0,7245 „ „ „ 0,1184 „ = 16,34 „ „

im Mittel: 16,28 „ „

Bestimmung der Kohlensäure.

Präparat III.

1. 0,9091 g Substanz enthielten 0,0495 g = 5,44 % CO_2
2. 0,7165 „ „ „ 0,0382 „ = 5,33 „ „
3. 0,7239 „ „ „ 0,0394 „ = 5,44 „ „

im Mittel: 5,40 „ „

Präparat IV.

1. 1,1113 g Substanz enthielten 0,0398 g = 3,58 % CO_2
2. 0,7566 „ „ „ 0,0267 „ = 3,53 „ „

im Mittel: 3,55 „ „

Bestimmung des Sauerstoffs.

Präparat III.

1. 0,1606 g Subst. verbr. 9,30 ccm = 0,1 g Subst. 5,79 ccm Thiosulfat-Lsg.
2. 0,1660 „ „ „ 9,55 „ = 0,1 „ „ 5,75 „ „

im Mittel verbrauchte 0,1 „ „ 5,77 „ „

Dem entspricht eine Sauerstoff-Menge von 4,51 %.

Präparat IV.

1. 0,0982 g Subst. verbr. 8,45 ccm = 0,1 g Subst. 8,656 ccm Thiosulfat-Lsg.
2. 0,1104 „ „ „ 9,55 „ = 0,1 „ „ 8,650 „ „

im Mittel verbrauchte 0,1 „ „ 8,653 „ „

Dem entspricht ein Sauerstoff-Gehalt von 6,55 %.

Anmerkung: Einstellung der Thiosulfatlösung für Präparat III. 1 ccm der Lösung entsprach: 1. 0,0125, 2. 0,0123, 3. 0,0125, 4. 0,0125, 5. 0,0123; im Mittel 0,0124 g Jod. Für Präparat IV siehe Präparat II.

Bestimmung des Baryums.

Präparat III.

1. 1,508 g Substanz lieferten 1,1774 g $BaSO_4$ = 51,27 % BaO
2. 1,4252 „ „ „ 1,1067 „ „ = 50,99 „ „

im Mittel: 51,13 „ „

Präparat IV.

1. 1,8428 g Substanz lieferten 1,0434 g $BaSO_4$ = 33,32 % Ba
2. 1,8998 „ „ „ 1,0842 „ „ = 33,59 „ „

im Mittel 33,45 „ „

Dem entspricht ein Gehalt an BaO von 37,35 %.

Bestimmung des Mangans.

Präparat III.

1. 1,5080 g Substanz lieferten 0,3930 g Mn_3O_4 = 18,78 % Mn
2. 1,5523 „ „ „ 0,4044 „ „ = 18,77 „ „

im Mittel: 18,77 „ „

Dem entspricht ein Gehalt an MnO von 24,23 %.

Präparat IV.

1. 2,3796 g Substanz lieferten 1,5034 g $Mn_2P_2O_7$ = 31,59 % MnO.

Bestimmung des in Säuren unlöslichen Rückstandes: $BaSiO_3$.

Präparat III.

1. 1,054 g Substanz hinterliessen 0,0680 g = 6,45 % $BaSiO_3$
2. 1,508 „ „ „ 0,0949 „ = 6,29 „ „

im Mittel: 6,37 „ „

Präparat IV.

1. 1,8428 g Substanz hinterliessen 0,0929 g = 5,04 % $BaSiO_3$
2. 1,4257 „ „ „ 0,0724 „ = 5,08 „ „

im Mittel: 5,06 „ „

Bestimmung des im Präparat IV enthaltenen Eisenoxyds.

1. 1,4257 g Substanz enthielten 0,0273 g = 1,91 % Fe_2O_3
2. 2,3796 „ „ „ 0,0434 „ = 1,87 „ „

im Mittel: 1,89 „ „

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

	Präparat III.	Präparat IV.
H_2O	8,92	16,28
O	4,51	6,55
CO_2	5,40	3,55
BaO	51,13	37,35
MnO	24,23	31,59
Rückstand	6,37	5,06
Fe_2O_3	—	1,89
	100,56	102,27.

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

	Präparat III.	Präparat IV.
O	4,95	7,79
CO_2	5,92	4,22
BaO	56,11	44,42
MnO	26,59	37,57
Fe_2O_3	—	2,25
Rückstand	6.99	6.02
	100,56	102,27.

Auf Grund dieser durch die Analyse gefundenen Resultate lässt sich in diesem Falle die Zusammensetzung der Präparate leicht berechnen. Eine solche Berechnung würde ergeben für

	Präparat III.	Präparat IV.
$BaMnO_3$	55,59	46,56
MnO_2	6,80	25,51
MnO	4,62	3,00
$BaCO_3$	26,56	18,93
Fe_2O_3	—	2,25
Rückstand	6.99	6.02
	100,56	102,27.

Die auf Grund der Sauerstoff-Bestimmung berechnete Menge an Baryummanganit enthält beim Präparat III 3,59 % Mangan weniger und beim Präparat IV 2,32 % Mangan weniger als die Mangan-Bestimmungen ergeben haben.

Wir haben diesen Ueberschuss an Mangan als MnO angeführt, indem wir annahmen, dass in beiden Fällen eine entsprechende Menge Braunstein reduziert worden sei. Ob diese Annahme der Wirklichkeit entspricht, lässt sich nicht entscheiden.

Wir sehen ferner, dass das Präparat IV 2,25 % Fe_2O_3 enthält, trotzdem die Reduktion nicht, wie Jolles empfiehlt, durch Kochen, sondern nur im Dampfbade bewirkt wurde. Es stimmt diese Beobachtuung mit den Angaben des einen[1]) von uns überein. Jolles hat den Eisengehalt seines Präparates ignoriert. Er giebt für seine beiden Präparate folgende Zusammensetzung an:

	I.	II.
$BaMnO_3$	48,040	43,400
MnO_2	29,737	35,200
$BaCO_3$	13.610	17,530
	91,387	96,130.

---

[1]) Kassner, Beitrag zur Kenntnis der Ferricyansalze etc., Archiv d. Pharm. 1896, Bd. 234.

Bei dem „Produkt“ I fügt Jolles hinzu „abgesehen vom Wasser“, bei dem II. „für wasserfreie Substanz“. Als Wassergehalt von I giebt Jolles 9,745 % an.

Noch auf einen Umstand möchten wir aufmerksam machen, auf den Jolles nicht hingewiesen hat:

Bei der Reduktion des Baryummanganats wird, wie aus den Analysen hervorgeht, wenigstens bei Anwendung von Ferrocyankalium ein grosser Teil des Manganits dissociiert. Die Produkte sind natürlich BaO und MnO_2. Das erstere wird beim Auswaschen entfernt. Das letztere bleibt im Präparat zurück. Bei Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes als Reduktionsmittel scheint diese Zersetzung jedoch nur minimal zu sein. Um diesen Vorzug besser in die Augen fallen zu lassen, möge folgende Zusammenstellung kohlensäurefrei berechneter Präparate dienen:

	Unsere Präparate		Jolles' Präparate	
	III.	IV.	I.	II.
MnO_2	10,90	35,40	38,23	44,78
$BaMnO_3$	89,10	64.60	61.77	55,22
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Für die Ueberführung von Manganat in Manganit ist demnach das Wasserstoffsuperoxyd dem Ferrocyansalz als Reduktionsmittel vorzuziehen.

Ueber den Wassergehalt der untersuchten Manganate und Manganite.

Jolles giebt als Wassergehalt für das mangansaure Baryum Präparat I 6,14 % und für das manganigsaure Baryum Präparat I 9,745 % an. Er sucht zu beweisen, dass diese Wassermengen — im letzteren Falle abzüglich der Wassermenge, die an die Braunsteinmenge chemisch gebunden sei — gerade je einem Molekül Wasser auf je ein Molekül der beiden Präparate entsprechen und nimmt an, dass beide Präparate je ein Molekül Wasser chemisch gebunden halten. Er trocknete seine Substanzen im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

Wir haben einen Teil unseres mangansauren Baryums Präparat I zunächst einige Wochen im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach dieser Zeit betrug der Wassergehalt nur 1,14 %. Der Wassergehalt dieses Präparates blieb, nachdem das Trocknen im Vakuum noch ein halbes Jahr fortgesetzt worden war, unverändert. Da aber auch chemisch gebundenes Wasser unter Umständen auf diese Weise entfernt werden kann, so wurde unser Präparat II nur an der Luft getrocknet in einem geräumigen, unten mit Kalk beschickten, oben geschlossenen Glascylinder. Der Wassergehalt dieses Präparates betrug nach etwa drei Wochen nur 2,97 %.

Die Beobachtung Jolles, dass das mangansaure Baryum ein Molekül Wasser chemisch binde, können wir daher nicht bestätigen.

Das manganigsaure Baryum Präparat III enthielt, nachdem es vier Wochen im Vakuum getrocknet worden war, 8,92 % Wasser.

Ein anderes Präparat, das ein Vierteljahr im Vakuum aufbewahrt worden war, enthielt nach dieser Zeit 6,83 % Wasser. Unser Präparat IV wurde nicht erschöpfend getrocknet. Es enthielt, wie bereits bemerkt noch 16,28 % Wasser.

Ob das manganigsaure Baryum als solches Wasser chemisch gebunden hält, lässt sich aus obigen Zahlen nicht mit Sicherheit folgern; man kann es wohl mit Jolles annehmen.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1. Die Darstellung des Kaliummanganats gelingt in glatter Weise und befriedigender Ausbeute nicht nach der von Jolles aufgestellten Gleichung $2\,KMnO_4 + 2\,KOH = H_2O + 2\,K_2MnO_4 + O$, sondern erfordert eine grössere Menge Kaliumhydrat, etwa die $1^1/_2$—2fache Menge, um Zersetzung beim Lösen zu vermeiden.
2. In der Zusammensetzung des präcipitierten Baryummanganats spielt neben den unvermeidlichen Verunreinigungen von $BaCO_3$ und Manganoxyden auch ein Gehalt an nachträglich entstandenem Baryumpermanganat eine Rolle.
3. Dass das Molekül $BaMnO_4$ ein Molekül H_2O chemisch, bezw. als Krystallwasser gebunden habe, trifft nicht zu, da unsere Präparate nach dem Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur 2,97 % Wasser und nach dem Trocknen im Vakuum nur noch 1,14 % enthielten, während der Zusammensetzung $BaMnO_4 \cdot H_2O$ ein Gehalt von 6,57 % Wasser entsprechen würde.
4. Die Reduktion des Baryummanganats zu Manganit wird besser durch Wasserstoffsuperoxyd als durch Ferrocyankalium bewirkt, da bei Anwendung des letzteren leicht Eisen in das Präparat gelangt und beim Auswaschen desselben die Dissociation des Manganits in BaO bezw. $Ba(OH)_2$ und MnO_2 eine viel weitergehende ist.
5. Die Zusammensetzung des Baryummanganits nach der Formel $BaMnO_3 \cdot H_2O$ erscheint richtig; unsere Präparate enthielten je nach der Dauer des Trocknens Gehalte von 16,3, 8,9 (nach 4 Wochen) und 6,8 % Wasser (nach 12 Wochen), während obiger Formel 6,9 % Wasser entsprechen.

Mitteilungen aus der Pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Beitrag zur Kenntnis der Ipoh-Pfeilgifte und einiger zu ihrer Herstellung verwendeter Pflanzen.

Von C. Hartwich und P. Geiger.

(Eingegangen den 30. VII. 1901.)

Unter den zahlreichen Pfeilgiften, die noch auf der Erde verwendet werden, deren Gebrauch aber vor den Feuerwaffen in raschem Schwinden begriffen ist, ragen einige besonders hervor, einmal wegen ihrer grossen Giftigkeit, dann aber auch wegen der verhältnismässig weiten Ausdehnung ihres Gebrauches. Zu ihnen gehören diejenigen Pfeilgifte, die, im südöstlichen Asien im Gebrauch, sämtlich dadurch charakterisiert sind, dass sie als gemeinsamen und wichtigsten Bestandteil den Milchsaft des Ipohbaumes, *Antiaris toxicaria* Lesch., enthalten. Ferner haben sie sämtlich das Gemeinsame, dass man, mit einer Ausnahme, die mit ihnen bestrichenen Pfeile nicht mit Bogen, sondern aus Blasröhren schiesst; diese eine Ausnahme bilden die Mentawei-Inseln, südwestlich von Sumatra, wo man sich der Bogen bedient.

Die Grenzen, innerhalb deren man die Ipohgifte verwendet, werden durch eine Linie bezeichnet, die also westlich von den Mentawei-Inseln beginnend, um die Nordwestspitze von Sumatra herumgeht, die Malayische Halbinsel einschliesst und einen Teil von Hinterindien, durch das die Nordgrenze verläuft. Dieselbe ist hier nicht genau festzustellen, da diese Gegenden zum Teil noch wenig erforscht sind. Jedenfalls umfasst sie einen erheblichen Teil von Tonkin. Von hier verläuft sie zwischen den beiden Inseln Calawian und Palawan einerseits und den Philippinen im engeren Sinne andererseits, auf welchen letzteren der am meisten charakteristische Bestandteil des dort verwendeten Pfeilgiftes, die Rinde der Lunasia philippinensis Planchon ist. Dann umfasst die Grenzlinie Celebes, Timor, Sumba und verläuft in gerade westlicher Richtung zu den Mentawei-Inseln.

Die Verwendung des Milchsaftes der Antiaris toxicaria in diesem Gebiet ist so allgemein, dass wir bei 25 untersuchten Mustern nur zweimal seine Bestandteile nicht nachweisen konnten. Diese beiden Proben stammten von Borneo.

Ausser dem Ipohsafte werden in diesem Gebiete zur Herstellung der Pfeilgifte noch eine grosse Anzahl anderer Pflanzen verwendet, die wir im folgenden kurz aufführen:

Gnetaceae.

Gnetum scandens Roxb.[1]), mal.: „blay-kichi", verwendet in Perak. Die Rinde ist den Malayen als giftig bekannt.

Liliaceae.

Allium sativum L., mal.: „bawang", batt.: „lacuna", verwendet bei den Orang-Batta.

Dioscoreaceae.

Dioscorea-spec. werden häufig erwähnt, mal.: „gadong", so **D. daemona** Roxb., **D. pentaphylla** L. (?), **D. hirsuta** Blume, enthält zwei Alkaloide: Dioscorin und Dioscorecin, von denen das erstere giftig wirkt wie Picrotoxin.

Palmae.

Calamus piscicarpus Blume. Die Wurzel wird von den Dajaks verwendet.

Araceae.

Amorphophallus spec., mal.: „likei, lekyr, lokie". Man verwendet den Saft der Knollen verschiedentlich.

Dieffenbachia Seguine Schott. Heimisch in Westindien, in Hinterindien wohl kultiviert. Enthält im Rhizom einen Entzündungen erregenden Stoff.

Homalonema spec. bei den Battakern: „langi-bergas" und „langi-tsinyok", sundanesisch: „senteng". Die Wurzeln sind giftig. Speziell genannt wird **H. rubra** Hassk.

Alocasia spec. bei den Sakei: „bevar-keejang", ferner in Verwendung bei den Orang-Mentera.

Epipremum giganteum Schott., mal.: „ringhut". Die Sakei verwenden die Früchte.

Gramineae.

Coix Lacryma L. in Sumatra: „ringgi-ringgi".

Zingiberaceae.

Zingiber Zerumbet Rosc.

Zingiber Cassumunar Roxb., bei den Mal.: „lampujang".

Zingiber officinale L., mal.: „alea", bei den Battakern: „bahing".

Kaempferia Galanga L., mal.: „kontje".

Urticaceae.

Laportea crenulata Gaudich., mal.: „yelatung". Verwendet bei den Sakei.

Urtica urens. L., mal.: „yelatung-karbon".

Boehmeria nivea Gaudich., mal.: „Rami, Ramh, Rumpe". Die Urticaceae scheinen glykosidische Körper zu enthalten.

Antiaris toxicaria Lesch., der Milchsaft dieser Pflanze ist derjenige Bestandteil, der der ganzen Gruppe dieser Pfeilgifte den Hauptcharakter aufdrückt. Namen: „Pabon upas, Ipoh kaju, Ipoh batang, Ternek, Kyass, Lupo mata ju, Hipuch, Ipoch, Ipoh, Ipuh, Avenao tawao epae, Umei".

---

[1]) Diejenigen Pflanzen, bei denen eine Giftwirkung wahrscheinlich ist sind durch stärkeren Druck hervorgehoben.

Piperaceae.

Piper spec., mal.: „lada“. Speziell genannt wird **Piper nigrum** L., dessen Frucht man auf Borneo verwendet, Mal.: „ladah-hitam“ und **P. Chaba** Blume, mal.: „chey, chai“.

Menispermaceae.

Coscinium fenestratum Colebr., mal.: „tol“. Verwendet bei den Orang-Pangan. Enthält Berberin und ein Saponin.

Cocculus spec. Es werden speziell genannt: C. laurifolius DC., enthält 0,5 % Coclaurin, ein Alkaloid; **C. umbellatus** Steud., 1,5 % Coclaurin.

Tinospora crispa Miers., mal.: „toeba-bidji“.

Cocculus flavescens DC., „daun-bulang“.

Bixaceae.

Pangium edule Reinw., mal.: „pangi“, sundan.: „pitjoeng“, javan.: „poetjoeng“. Der Baum enthält reichlich Blausäure. Der Gehalt eines Exemplars davon wird auf 350 g geschätzt.

Linaceae.

Roucheria Griffithiana Planch.

Meliaceae.

Carapa malaccensis Lam., mal.: „boeli-boeli“, bei den Sakei: „koopus“. Verwendet auf der malayischen Halbinsel, enthält einen Bitterstoff.

Lansium domesticum Jack., mal.: „agi-maboe“. Verwendet bei den Dajaks auf Borneo. Die Samen wirken anthelmintisch.

Anacardiaceae.

Melanorrhoea Wallichii Hook. f., mal.: „rengas“. Enthält einen heftige Entzündungen hervorrufenden Stoff.

Icacinaceae.

Miquelia caudata King, mal.: „selowung“. Verwendet bei den Orang-Sakei.

Celastraceae.

Lophopetalum pallidum Laws., mal.: „kroie“. Verwendet bei den Orang Mentera. Eine andere Art: **L. toxicum** Loher wird auf Luzon neben **Lunasia amara** Blanco verwendet. Sie enthält ein giftiges Glykosid.

Euphorbiaceae.

Excoecaria Agallocha L., mal.: „agila“, bei den Sakei: „baboeta, babooter“, bei den Battakern: „gara-mata-boeta“.

Umbelliferae.

Hydrocotyle asiatica L., mal.: „aylaun-kapepoeli“, bei den Battakern: „kirbang“. Verwendet auf Borneo und Sumatra. Enthält einen giftigen Stoff: „Vellarin“.

Papilionaceae.

Derris elliptica Benth., mal.: „aker-tuba“. Verwendet auf der malayischen Halbinsel, auf Borneo und den Mentawei-Inseln.

Derris uliginosa Benth. wird auf den Neuen Hebriden zu Pfeilgift verwendet. Die Wurzel der erstgenannten Art enthält als wirksamen Stoff 9,42 % Derrid.

Loganiaceae.

Strychnos spec. werden zahlreich verwendet, indessen ist die Art nicht immer genau festzustellen. Es seien genannt: **Str. Tieuté** Lesch., wichtiger Bestandteil der „Upas Tieuté, Upas Radja, Upas Tjettek“. **Str. Wallichiana** Benth. Bestandteil der „Ipoh aker“. **Str. Maingayi** C. B. Clarke, Bestandteil der „Aker lampong“ auf der malayischen Halbinsel. **Str. lanceolaris** Miq. „blay-hitam“. Verwendet bei den Orang-Mentera.

Apocynaceae.

Tabernaemontana malaccensis Hook. f., mal. (?): „perachi, prachek, perachet“. Verwendet bei den Orang Mentera. **T. sphaerocarpa** Bl. Enthält in der Rinde 0,5 % eines auf das Herz wirkenden Alkaloids.

Thevetia neriifolia Juss., mal.: „ginjeh“; ferner „mallaye“. Verwendet auf der malayischen Halbinsel. Enthält ein Glykosid: Thevetin, das auf das Herz wirkt.

Solanaceae.

Capsicum spec. Verwendet auf Java, Sumatra, Borneo.

Nicotiana Tabacum L. Verwendet auf Borneo und Java.

Verbenaceae.

Callicarpa cana L., batt.: „putsuk-ring-ring“. Verwendet auf Sumatra.

Rubiaceae.

Coptosapelte flavescens Korth., sak.: „prual“. Verwendet auf der malayischen Halbinsel.

Randia dumetorum Lam. Verwendet auf der malayischen Halbinsel an Stelle des Antiaris-Milchsaftes.

Dazu kommen noch eine Reihe von Pflanzen, von denen nur die bei den Eingeborenen gebräuchlichen Namen bekannt sind, nämlich auf der malayischen Halbinsel: batong (betong), chantong-bada, choi-choi, chow, garsung, kree, lendew, mundess, pergho (vielleicht Guttapercha), piy-ung (vielleicht Pangium edule), riong, seludo; auf Borneo: daunhemona, kaja-stelek (vielleicht Strychnos Tieuté), kolompohit, ratoes.

Zur Untersuchung standen uns 25 Muster von Pfeilgiften zur Verfügung, teils mit Gift bestrichene Pfeile, teils mit solchem gefüllte Bambusbüchsen, teils Holzspatel, auf die das Gift aufgestrichen war und auf denen man es am Feuer erweicht, um es auf die Pfeile zu bringen. Wir sagten uns von vornherein, dass wir darauf Verzicht würden leisten müssen, alle etwa in Betracht kommenden, wirksamen Bestandteile der genannten Pflanzen nachzuweisen, einmal, da für eine ausgedehnte Untersuchung meist das Material zu gering war, dann aber vor allen Dingen, weil die meisten der im vorstehenden genannten Pflanzen überhaupt noch nicht untersucht waren. Ferner waren wir überzeugt, dass die Untersuchung nur eine chemische würde sein können, da nach unserer Ansicht bei einer rein physiologischen Untersuchung nur ein oder wenige Bestandteile, die bezüglich der Wirkung im Vordergrund stehen, gefunden werden könnten. Neben pflanzlichen

Giften war auf Arsen und Antimon zu prüfen, die hier und da als Realgar resp. Schwefelantimon dem Gifte beigemengt werden sollen. Wir beschränkten uns auf den Nachweis folgender Pflanzen resp. giftiger Bestandteile derselben: 1. Antiaris toxicaria mit Antiarin, 2. Strychnos-Arten mit Strychnin und Brucin, 3. Derris elliptica mit Derrid.

Das Verfahren zum Nachweis, dass sich eng an das Verfahren von Stas-Otto zur Ermittelung von Giften anschloss, war folgendes: Die zu prüfende Substanz wurde am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang mit 1 % Weinsäure enthaltendem Alkohol ausgekocht und nach dem Erkalten filtriert. Das zur Sirupdicke auf dem Wasserbade eingedampfte Filtrat wird mit destilliertem Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten wieder filtriert, die so erhaltene weinsaure, wässerige Flüssigkeit wird nach einer Vorprobe auf Alkaloide mit Meyer's Reagens in einem Scheidetrichter mit Aether so lange ausgeschüttelt, als dieser etwas aufnimmt. In den Aether gehen Derrid und Antiarin über. Derrid wird mit Schwefelsäure, der eine Spur Eisenchlorid zugesetzt ist, blutrot, mit konzentrierter Salpetersäure wird es gelbrot bis ziegelrot. Auf Zusatz von Wasser fällt ein rotgelber Niederschlag, der in Aether und Chloroform löslich ist.

Antiarin wird mit eisenhaltiger, konzentrierter Schwefelsäure intensiv goldgelb, mit Schwefelsäure allein ebenfalls goldgelb, nach einer Stunde tritt starke Fluorescenz auf. Eine wässerige Lösung von Natriumpikrat wird in der Hitze durch Antiarin braun. Rohe Salzsäure färbt Antiarin bei Wasserbadtemperatur oliven- bis smaragdgrün, die Farbe geht in Chloroform über. Für den Nachweis des Derrids ist die Reaktion mit eisenhaltiger Schwefelsäure, für den des Antiarins, die mit reiner Schwefelsäure und mit Natriumpikrat am besten.

Dann wurde aus der wässerigen weinsauren Flüssigkeit der Aether im Wasserbade verjagt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und die beiden Alkaloide in bekannter Weise mit Aether ausgeschüttelt. Brucin wird in gewohnter Weise mit Salpetersäure, Strychnin mit Vanadinsäure enthaltender Schwefelsäure nachgewiesen. — Bei dieser Untersuchung wurde die Aufmerksamkeit auf einige weitere Körper gelenkt. Aus einigen Proben wurde mit Alkohol ein wachsartiger Körper extrahiert, der in Wasser unlöslich war, und mit Schwefelsäure allein, sowie mit Schwefelsäure und Cersulfat rot wurde. Dieser Körper wurde stets gefunden, wenn Antiarin in einem Milchsaft zugegen war, aber auch nur dann. Es lag daher die Vermutung nahe, dass er zu den Bestandteilen des Milchsaftes gehört, was durch die Untersuchung einer Probe von Milchsaft bestätigt wurde. Die weitere Untersuchung zeigte dann, dass dieser Körper dem Fluavil der Guttapercha sehr ähnlich, wenn nicht damit identisch ist. Es lässt sich danach annehmen, dass der Milchsaft der Antiaris der Guttapercha ähnliche Bestandteile enthält, was insofern auffallend erscheint, als nach dem bisher Bekannten in der Familie der Moraceen Kautschuk verbreitet ist, mit alleiniger Ausnahme der Castilloa tunu Cerv. in Südamerika, die nach einer Angabe Guttapercha haben soll. Daneben scheint es freilich unzweifelhaft, dass ausser dieser im Milchsaft von Antiaris vorkommenden Guttapercha solche hier und da dem Pfeilgifte auch absichtlich beigemengt wird, vermutlich um seine Klebkraft zu erhöhen.

Wichtiger als dieser Stoff war ein anderer, auf den wir im Laufe der Untersuchung wiederholt stiessen. Wir fanden nämlich, dass die entsprechenden Auszüge mancher Pfeilgifte mit Alkaloidreagentien Niederschläge gaben, ohne dass später Brucin oder Strychnin nachgewiesen werden konnte. Zunächst lag der Gedanke nahe, anzunehmen, dass das Alkaloid einer der anderen verwendeten Pflanzen entstammen könne, es war aber auffallend, dass dasselbe wie der erwähnte wachsartige Körper immer nur dann gefunden wurde, wenn zugleich dieser Körper und Antiarin nachgewiesen werden konnten. Es war also auch hier wahrscheinlich, dass dieses Alkaloid in nahen Beziehungen zum Antiarin stehen musste. Das wurde einmal dadurch bestätigt, dass es überall dort fehlte, wo Antiarin fehlte, dann durch den Nachweis in der schon erwähnten Probe Antiarismilchsaft und endlich den Nachweis in einer kleinen Probe Antiarisrinde. Auf die weitergehende chemische Charakteristik dieses Alkaloides mussten wir wegen der sehr geringfügigen Mengen, die uns zu Gebote standen, verzichten — wir konstatierten nur noch die Anwesenheit von Stickstoff und seine Fällbarkeit mit Meyers Reagens, Jod-Jodkalium und Gerbsäure — und vielmehr darauf ausgehen, zu untersuchen, ob es an der Wirkung der Antiaris beteiligt ist. Herr Privatdozent Dr. Cloetta hatte die Güte, eine kleine Menge einer Lösung, die von Antiarin, Derrid, Strychnin, Brucin frei war und ungefähr 5 % weinsaures Alkaloid enthielt, zu untersuchen. Wir geben seinen Bericht vom 30. Oktober 1900 ausführlich wieder: „Ich bin erst jetzt dazu gekommen, die Versuche mit Ihrer Substanz abzuschliessen. Es ging daraus folgendes hervor: Der in der Lösung enthaltene Körper ist als sehr starkes Gift zu bezeichnen. Bei Fröschen ruft die subkutane Injektion von 0,4 ccm (NB. der Lösung) schon in 3 Minuten einen vollständigen systolischen Herzstillstand hervor. Erst viel später schliesst sich dann auch eine schwache allgemeine Lähmung des Tieres an, an der hauptsächlich die Atmung beteiligt ist. Das Gift wirkt also ganz ähnlich wie Digitoxin, nur viel rascher.

Bei Kaninchen ruft eine subkutane Injektion von 0,5 ccm nach 3 Minuten eine Herabsetzung der Herzaktion von 200 auf 160 Schläge per Minute hervor. Nach weiteren 3—5 Minuten wird die Aktion wieder stark beschleunigt, bis auf 240 per Minute ganz regelmässig und kräftig; in diesem Stadium beginnt bereits Dyspnoe. Ganz plötzlich steht dann das Herz in Diastole still und das Tier stirbt unter krampfartiger Respiration. Die Vergiftungsdauer beträgt also ca. 6—8 Minuten.

Es ist diese Substanz also namentlich mit Rücksicht auf die Schnelligkeit des Eintrittes zu den heftigst wirkenden Substanzen zu zählen.

Hiernach blieb es noch offen, zu untersuchen, wie dieses Gift bezüglich seiner Wirksamkeit zu derjenigen des Antiarins sich verhalte. Wir übergaben daher Herrn Dr. Cloetta den letzten Rest des noch in unserem Besitze befindlichen Antiarins, das wir Herrn Professor Kiliani verdankten. Herr Dr. Cloetta berichtet über die damit angestellten Versuche folgendermaſsen:

Die Wirkung des Antiarins ist keine so einheitliche. Es ist auch ein Herzgift, aber die Wirkung ist viel weniger stark ausgesprochen als bei dem Alkaloid. Bei Fröschen ruft eine Gabe von 2 mg einen systolischen Herzstillstand hervor, aber die Wirkung ist lange nicht so intensiv; Dosen von 0,5—1 mg machen nur etwas unregelmässige Herzaktion. Auch hier traten bei Dosen über 2 mg Lähmungserscheinungen des Tieres auf. Am Warmblüter konnte ich trotz Verabreichung grösserer Gaben keine deutliche Wirkung erzielen. Dosen bis zu 7 und 8 mg blieben ohne jeden Einfluss. Zu weiteren Versuchen reicht das Material nicht. Wenn daher auch die beiden Körper ähnlich wirken, so sind sie sicher nicht identisch. —

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Antiarin und das neue Alkaloid, dem wir den Namen Ipohin geben, in der Wirkung nicht übereinstimmen, dass aber letzteres an der Antiariswirkung sicher beteiligt ist. Selbstverständlich können diese Versuche, bei der sehr geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden Körpers, nur den Wert ganz allgemein orientierender beanspruchen. In grösserem Umfange begonnene Untersuchungen mit reichlichen Mengen Rinde und Milchsaft, die wir Herrn Dr. Treub, Direktor des botanischen Gartens in Buitenzorg auf Java, verdanken, werden hoffentlich bald weitere Aufklärungen bringen. Um die Frage kurz zu berühren, ob frühere Untersuchungen des Milchsaftes Andeutungen für die Anwesenheit eines Alkaloides gegeben haben, will ich erwähnen, dass Pelletier und Caventou (Annales de Chimie et de Physique 1824, XXVI, S. 44) auf ein solches hinweisen und dass Wefers-Bettink im Antiaris-Milchsaft drei wirksame Körper unterscheidet, von denen der eine, den er „Oepain“ nennt, mit Tannin ebenfalls Fällungen giebt.

Ueber alle diese Fragen soll in der späteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

Die Untersuchung auf Arsen und Antimon verlief bei sämtlichen Proben resultatlos.

Wir geben dann zunächst eine kurze Uebersicht des untersuchten Materials und lassen die Resultate der Untersuchung in tabellarischer Form folgen:

I. Bambusbüchsen, in denen das Gift aufbewahrt wird:

1. Kleine Büchse von Ingra River in Süd-Selangor, (Sammlung von Prof. Dr. R. Martin in Zürich).

2. Kleines Rohrdöschen von Südostborneo (Rijks-Mus. in Leyden).

15. Bambusbüchse von der malayischen Halbinsel (Sammlung G. Schneider-Basel).

16. Bambusbüchse aus den Bergen von Tapah im südlichen Selangor (mal. Halbinsel) (Samml. d. geogr.-ethnograph. Ges. in Zürich).

17. 18. 19. Büchsen wie 16.

II. Spatel, mit Gift bestrichen.

2. aus einer Ansiedlung in den Bergen von Tapah in Perak (Samml. von Prof. Dr. R. Martin in Zürich.)

10. der Orang-Senoi auf der mal. Halbinsel (Museum f. Völkerkunde in Berlin).

11. wie 10 (Samml. d. geogr.-ethnograph. Ges. in Zürich).

12. von den Orang-Sakai in Perak (Sammlung von Professor Dr. R. Martin in Zürich).

13. wie 16.

III. Blasrohrpfeile.

3. Pfeile von Tapah wie 2.

4. Pfeile von Tras (Pahang) wie 2.

5. Pfeile von den Bessisi im südlichen Selangor wie 2.

14. Pfeile aus Durian Kinayang, einem Dorfe der Karo-battas (N.O. Sumatra) (Samml. von G. Schneider in Basel.)

20. 21. Pfeile von Celebes, wahrscheinlich von den Toradjas. (Samml. Dr. F. und P. Sarasin in Basel).

22. 23. 24. ebenfalls aus Celebes, wie vorige.

25. Pfeile aus Westborneo (Museum f. Völkerkunde in Basel).

IV. Lose Giftproben.

6. Pfeilgift in Stangenform, in ein Palmblatt gehüllt, aus Borneo. (Pharmakognost. Samml. d. Eidgen. Polytechnikum in Zürich).

7. von Tumbang hiang am Mittellauf des Kapuas, Volksstamm der Olohngadju (Borneo) wie 6.

8. von der Landschaft Doesun (Borneo) (Rijksmuseum in Leiden).

Zusammenstellung der Resultate der chemischen und mikroskopischen Untersuchung der Pfeilgifte.

+ = Anwesenheit, — = Abwesenheit der entspr. Körper.
(+) = nur spurenweises Auftreten.

No.	Antiarin	Fluavil und Alban	Derrid	Strychnin	Brucin	Ipohin	Arsen u. Antimon	Mikroskopischer Befund
1	+	+	+	+	+			
2	+	+	—	—	—			
3	+	+	—	(+)	—			
4	+	+	—	+	—			
5	+	+	—	+	(+)			
6	+	+	—	+	—			
7	—	—	—	+	—	—	—	Steinzellen; prismatische und oktaedrische Krystalle. Erstere in HCl und Essigsäure ohne CO_2-Entwickelung lösl., konz. H_2SO_4 löst beide Arten. Letztere in HCl leicht löslich, unlöslich in Essigsäure (Oxalat). Nach einiger Zeit krystallisiert $CaSO_4$ aus.
8	+	+	—	—	—	+	—	braune, schollige Massen, keine Krystalle.
9	—	—	—	+	—	—	—	Steinzellen; 6seitige tafelförmige Oxalatkrystalle.
10	+	+	—	—	—	+	—	wie No. 8.
11	+	+	—	—	—	+	—	wie No. 8.
12	+	+	—	—	—	+	—	braune, schollige Massen; wenig Oxalatkrystalle.
13	+	+	—	—	—	+	—	braune Grundmasse, in der man Krystalle, Gefässe und einzellige, dickwandige Pflanzenhaare unterscheiden konnte.
14	(+)	(+)	(+)	—	—	—	—	keine Krystalle, sonst wie 12.
15	+	+	+	+	+	(+)	—	wie No. 13.
16	+	+	—	+	+	(+)	—	wie No. 8.
17	+	+	—	+	+	+	—	wie No. 12; Krystalle häufiger.
18	+	+	—	—	—	+	—	Oxalatkrystalle und Guttaperchakügelchen, in Aether-Chloroform löslich.
19	+	+	—	—	—	+	—	wie No. 18.
20	+	(+)	—	—	—	+	—	wie No. 8.
21	+	(+)	—	—	—	(+)	—	wie No. 8.
22	+	(+)	—	—	—	(+)	—	wie No. 8.
23	+	(+)	—	—	—	+	—	wie No. 8.
24	(+)	—	—	—	—	—	—	hinterliess nur unmerklichen Rückstand.
25	+	+	—	+	—	+	—	wie bei No. 18; ausserdem Steinzellen und Palissadenzellen (Samen einer Leguminose?).

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich folgendes:

In den 25 untersuchten Pfeilgiften wurde

Derrid	2 mal	= 8,0 %	
Brucin	5 „	= 20,0 „	
Strychnin	11 „	= 44,0 „	auf Ipohin wurden nur 19 Giftproben untersucht, wo es in 12 Fällen mit Sicherheit gefunden wurde.
Ipohin	12 „	= 63,15 „	
Antiarin	21 „	= 84,0 „	

mit Sicherheit gefunden.

Dazu ist zu bemerken, dass das seltene Auftreten von Derrid nicht verwunderlich ist, da die Wurzel von Derris elliptica Benth. nur da und dort zu Ipoh verwendet wird.

Ferner sehen wir, dass das Brucin nie allein, sondern immer neben Strychnin, dieses aber in 5 von 10 Fällen ohne Brucin und zweimal ganz allein gefunden wurde.

Dabei sind drei Möglichkeiten denkbar:

Die dazu verwendeten Strychnos-Rinden enthalten 1. nur Strychnin, oder 2. Strychnin und Brucin, oder 3. nur Brucin. Rinden letzterer Art werden aber nur zugleich mit solchen angewendet, die der ersten oder zweiten Kategorie angehören. Dies muss z. B. für Strychnos lanceolaris angenommen werden, die nur Brucin enthält und von der mit Bestimmtheit behauptet wird, dass sie als „blay-hitam“ einen wesentlichen Bestandteil unter den Ipoh-Ingredenzien bilde. (Arch. d. Pharm. 1893, 591.)

Ipohin konnte in 12 von 19 Fällen mit Bestimmtheit und dreimal nur unsicher konstatiert werden. No. 1—6 sind nicht auf Ipohin geprüft worden. No. 14 und No. 24 gaben unsichere Resultate: Ersteres Gift scheint verdorben zu sein; letzterer Versuch scheiterte wohl an der zu geringen Menge (Bruchteile eines Dezigrammes). Was die mikroskopische Untersuchung anlangt, so können wir daraus sichere Schlüsse nicht ziehen. Zahlreiches Auftreten von Guttaperchakugeln liess zuweilen einen Zusatz davon vermuten, indessen enthält der Antiaris-Milchsaft reichlich solche Kugeln.

Das Vorhandensein von Krystallen war zu erwarten, wenn man bedenkt, dass Calciumoxalat so ungemein häufig vorkommt. Steinzellen, Pflanzenfasern und Pflanzenhaare, sowie Gefässe gelangen bei der primitiven Herstellungsweise der Pfeilgifte natürlich sehr leicht mit in den roh filtrierten Saft.

Im Anschluss an das Vorstehende geben wir noch einige Mitteilungen über einige der zur Herstellung des Ipoh verwendeten Pflanzen, besonders über den Nachweis und das Vorkommen der giftigen Bestandteile in den verwendeten Pflanzenteilen:

1. Antiaris toxicaria Lesch.

Da über den Bau der Rinde unseres Wissens nur eine einzige, an einem nicht leicht zugänglichen Orte erschienene Beschreibung existiert (Richter, vergl. anatom. Untersuchung über Antiaris und Artocarpus. Mathem. u. naturw. Ber. aus Ungarn, Budapest 1897, Band XIII) und da uns als Antiaris verschiedentlich andere Rinden zugegangen sind, sei hier eine kurze Beschreibung des Baues der Rinde gegeben: Die Epidermis besteht aus flachen Zellen mit braunem Inhalt, die von oben gesehen rechteckig oder polygonal sind. Sie trägt einzellige, dickwandige, ziemlich lange Haare mit verdickten Wänden und erweiterter Basis. Unmittelbar an die Epidermis schliesst sich ein Hypoderm aus zwei Zelllagen, deren Zellen meist bis auf ein punktförmiges Lumen verdickt sind. An der Innenseite des Parenchyms der primären Rinde verläuft eine Kollenchymschicht. An diese schliessen sich die einen lockeren Kreis bildenden primären Fasern, die verdickt und deutlich geschichtet sind. Die Verdickungsschichten sind unverholzt. Die sekundäre Rinde war an dem vorliegenden Muster wenig entwickelt. In der ganzen Rinde kommen ungegliederte Milchröhren vor, sowie Oxalat, selten in Einzelkrystallen, häufiger in Drusen.

2. Derris elliptica Benth.

Eine Beschreibung des Baues der verwendeten Wurzel fehlt unseres Wissens. Sie ist von einem Kork bedeckt, dessen Zellen mit braunem Farbstoff erfüllt sind. Dicht unter dem Kork liegt in der primären Rinde ein schmaler sklerotischer Ring, der ausschliesslich aus mässig verdickten Steinzellen besteht. Unmittelbar diesem angelagert erscheinen kleine Bündel primärer Fasern.

Die sekundäre Rinde zeigt regelmässige Anordnung der Baststrahlen aus tangentialen Gruppen stark verdickte Steinzellen und dünnwandigem Weichbast.

Im Holz erkennt man grosse Gefässe, meist einzeln, selten zu zweien, reichliches Parenchym und stark verdickter Libriformfasern, die den Bastfasern der Rinde gleichen.

Im Parenchym der Rinde finden sich, wie in den Markstrahlen zahlreiche mit braunem Inhalt versehene Zellen und selten Einzelkrystalle von Oxalat.

Die Markstrahlen, deren Zellen radial gestreckt und getüpfelt sind, erreichen eine Breite von acht Zellen, nach aussen verbreitern sie sich fächerförmig.

Die Prüfung des Querschnittes mit konzentrierter Salpetersäure zeigt, dass das Derrid seinen Sitz hauptsächlich in der Umgebung des sklerotischen Ringes und in den Markstrahlen hat. Die durch das Derrid verursachte orangerote Färbung tritt im Holz viel schwächer auf.

3. Ueber die Bestandteile einiger ostasiatischer Strychnos-Arten.

Als Strychnos-Art, die vorwiegend oder allein zur Bereitung des Ipohgiftes Verwendung findet, wird meist Strychnos Tieuté Leschen. angegeben, die Leschenault 1805 auf Java als Bestandteil des Giftes kennen lernte und beschrieb. Sie enthält nach der von Pelletier und Caventou an authentischem Material vorgenommenen Untersuchung nur Strychnin. Ferner wissen wir, dass ausserdem die schon oben erwähnte Strychnos lanceolaris Miq. verwendet wird, die nur Brucin enthält.

Als Strychnos Tieuté fasst man in Südostasien aber zweifellos mehrere Arten zusammen, die chemisch und teilweise auch anatomisch zu unterscheiden sind. Von 6 Proben Rinde verschiedener Provenienz stammten nur 3 zuverlässig von Str. Tieuté ab, sie enthielten nur Strychnin. Versuche, diese Rinden auf Grund anatomischer Merkmale genauer zu unterscheiden, misslangen. Als anscheinend treffliches Merkmal zur Gruppierung der Strychnosarten nach dem Bau der Rinde versuchten wir nach Solereder (vergl. Anatomie d. Dikotyledonen S. 616) die Lage des sklerotischen Ringes innerhalb oder ausserhalb der primären Fasern zu benutzen, aber ohne Erfolg, da, wie der eine von uns schon früher zeigte, die primären Fasern der Rinde bald so stark zusammengepresst werden, dass sie nicht mehr erkennbar sind.

Besseres Resultat lieferte die Untersuchung von 2 Proben Samen, die wir mit Rinde erhielten, von denen die eine aus dem Kolonialmuseum in Haarlem, die andere aus dem botanischen Garten in Singapore stammte. Die erste Rinde enthielt nur Strychnin, ebenso das Holz und die Samen, sie ist als wirklich von Strychnos Tieuté stammend zu betrachten. Der Embryo des Samens, der die gewöhnliche flache Form der Strychnossamen zeigte, ist 0,8 cm lang, Radikula und Kotyledonen sind gleich lang. Die Epidermiszellen der kahlen Samenschale sind polyedrisch und wenig buchtig.

Die Rinde aus Singapore enthielt 1,44 % Brucin, und sichere Spuren Strychnin, das Holz nur Brucin, die Samen beide Alkaloide in ungefähr gleichen Mengen. Der Embryo des Samens ist 1,3 cm lang, wovon 0,6 cm auf die Kotyledonen und 0,7 cm auf die Radikula kommen. Die Epidermiszellen der Samenschale sind tiefgebuchtet. Es liegen hier zweifellos zwei verschiedene Arten vor.

Im Laufe unserer Untersuchung stellte es sich allmählich als wünschenswert heraus, auch andere ostasiatische Strychnosarten bezüglich der in ihnen enthaltenen Alkaloide etwas genauer anzusehen, hauptsächlich mit der Absicht, eine diesbezügliche Zusammenstellung von Flückiger (Arch. d. Pharm. 1892, S. 343) zu vervollständigen. Wir lassen die Resultate in einer Tabelle am Schlusse folgen.

Bei diesen Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass in der Rinde das Strychnin nur im Kork vorkommt, junge Achsenteile, die noch keinen Kork gebildet haben, enthalten auch kein Strychnin, wenn auch die ältere Rinde solches führt. Brucin fehlt im Kork, kommt aber sonst in der ganzen Rinde vor. Wenn man von der ziemlich allgemeinen Annahme ausgeht, dass die Alkaloide beim Zerfall des Eiweissmoleküls entstehen und als aus dem Stoffwechsel ausgeschiedene Exkrete zu betrachten sind und ferner berücksichtigt, dass die empirischen Formeln beider Alkaloide sich dadurch unterscheiden, dass das Brucin zwei Methoxylgruppen mehr besitzt als das Strychnin und in dem lebenden Teile der Pflanze vorkommt, wogegen das Strychnin sich nur im Kork findet und dort endgültig abgelagert ist, so kommt man zu der Hypothese, dass die Pflanze dem beim Zerfall des Eiweiss zuerst entstehenden Brucin noch zwei Methoxylgruppen entzieht und nun erst den Rest, das Strychnin, endgiltig im Korke ablagert.

Endlich stiessen wir bei unseren Untersuchungen wiederholt auf einen schon von Pelletier und Caventou aufgefundenen, aber seitdem wenig beachteten Körper, das Strychnochromin, das mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Salpetersäure grün wird. Es findet sich ebenfalls ausschliesslich im Korke, scheint aber keine Beziehungen zum Strychnin oder zu den Alkaloiden überhaupt zu haben, da es neben Strychnin vorkommen oder fehlen kann und sich auch in Rinden findet, die überhaupt kein Alkaloid enthalten. Es findet sich in der nun folgenden Tabelle mit berücksichtigt:

Tabelle über die chemischen Bestandteile einiger Strychnos-Arten aus Indien.

Anmerkung:

Die Zahlen bedeuten den % Gehalt.
+ bedeutet Anwesenheit,
— „ Abwesenheit der entsprechenden Körper.

? bedeutet nicht untersucht.
$\underbrace{+\;+}_{\text{Zahl}}$ = % Gehalt an Gesamtalkaloid.

Species-Namen nach dem Index Kewensis	Bezeichnung in der Litteratur	Strychnin	Brucin	Strychnochromin	Untersucht von:
1. *Strychnos angustifolia Benth.*:					
Samen		—	—	—	Flückiger.

Species-Namen nach dem Index Kewensis	Bezeichnung in der Litteratur	Strychnin	Brucin	Strychnochromin	Untersucht von:
2. ***Strychnos colubrina*** ***L.*** a. d. Ph. Sammlg. Zürich: a) Rinde . . .		0,4	3,7	+	Geiger.
		4,1			
b) Holz . . .		—	0,34	—	Geiger.
„ . . .		(+)	+	—	Berdenis von Berlekom, Dragendorff.
	Strychnos bicirrhosa Lesch.: Wurzel . .	—	—	?	Flückiger.
	Strychnos ligustrina Zippel	—	+	?	Dragendorff.
3. *Strychnos Ignatii Berg.*: a) Wurzelrinde.		+	+	+	Geiger.
		0,4			
b) Rinde . . .		+	+	?	Flückiger.
		1,0			
c) Holz . . .		+	+	—	Flückiger.
d) Samen . . .		+	(+)	—	Flückiger.
„ . . .		+	+	—	Ransom (Ph. J. and Tr. 1894, S. 139).
		1,72—3,01			
e) Blätter . .		—	—	—	Flückiger.
4. fehlt im Index Kewensis.	*Strychnos javanica*: Rinde . . .	+	+	?	Dragendorff.
		2,7			
5. *Strychnos lanceolaris Miq.* von Prof. Boehm in Leipzig:	„*blay-hitam*“: Holz u. Rinde	—	+	?	C. u. G. Santesson.
		—	+	+	Geiger.
6. *Strychnos laurina Wall.* a. d. botan. Gart. i. Buitenzorg: a) Rinde . . .		—	—	+	Geiger.
b) Holz . . .		—	—	—	Geiger.
7. *Strychnos malaccensis Benth.*: Rinde		—	+	?	Dragendorff.
	Strychnos Gaultheriana Pierre =‚*hoang-nan*‘*) von Gehe&Co.: Rinde . . .	+	+	+	Geiger.
	„ . . .	?	2,7	?	Larés Baralt (J.-B. d. Ph. 1880, S. 77).
8. *Strychnos monosperma Miq.* botan. Gart. i. Buitenzorg: a) Rinde . . .		—	—	+	Geiger, Greshoff (1900)
b) Holz . . .		—	—	—	—

Species-Namen nach dem Index Kewensis	Bezeichnung in der Litteratur	Strychnin	Brucin	Strychnochromin	Untersucht von:
9. ***Strychnos nux vomica L.***, Pharm. Sammlg. Zürich:					
a) Wurzelrinde.		(+)	+	+	Geiger.
b) Rinde . . .		1,5	3,0	—	C. C. Keller.
c) Holz . . .		0,2285	0,077	—	Flückiger.
d) Blätter. . .		—	0,354	—	Hooper(b.Flückiger).
" . . .		—	—	—	Geiger.
e) Samen . . .		+ 2,64—2,78	+	—	C. C. Keller: Die Alk. verteilen sich: Strychnin 47,16%, Brucin 52,84%.
" . . .		+ 2,72—3,9	+	—	Dunstan u. Short (Arch. d. Pharm. 1894, S. 120).
	***Strychnos ligustrina Blume*= *‚bidara-laut'**)** Rinde . . .	—	1,0837	—	Greenish. (siehe Flückiger.)
	2. Ph. Sammlg. Zürich:				
	a) Rinde . .	—	+	—	Geiger.
	b) Holz . .	—	2,26	—	Geiger.
	" . .	—	1,31	—	Gamper.
	3. Von Profess. Hartwich in Haarlem gekauft . . .	—	+	—	Geiger.
10. ***Strychnos paniculata Champian.***: Samen		—	—	—	Flückiger.
11. ***Strychnos potatorum L.***: Samen		—	—	—	Flückiger.
12. ***Strychnos Rheedii Clarke:***		(+)	+	?	Dragendorff.
13. ***Strychnos Tieuté Lesch.***:					
1. Pharm. Sammlg. in Bern: Rinde		+	—	?	Hartwich.
2. Kolon.-Museum in Haarlem:					
a) Rinde . . .		0,75	—	+	Geiger.
b) Holz . . .		+	—	—	Hartwich.
c) Samen . . .		+	—	—	Hartwich.
3. Pharm. Sammlg. in Zürich: Rinde		+	(+)	—	Hartwich.

---

*) Unter ‚hoangnan' und ‚bidara-laut' sind verschiedene Species in den Handel gekommen.

Species-Namen nach dem Index Kewensis	Bezeichnung in der Litteratur	Strychnin	Brucin	Strychnochromin	Untersucht von:
4. Botan. Garten in Singapore d. Hrn. Prof. Schröter:					
a) Rinde . . .		(+)	1,44	+	Geiger.
b) Holz . . .		—	+	—	Geiger.
5. Gleiche Abstammung wie 4., d. Hrn. Prof. Martin					
a) Rinde . . .		(+)	+	+	Geiger.
b) Holz . . .		(+)	+	—	Geiger.
c) Samen . . .		+	+	—	Hartwich.
6. Unbekannter Abstammung:					
a) Wurzelrinde.		+	—	?	Husemann u. Hilger. (Flückiger.)
b) Samen . . .		1,469	(+)	—	Bernelot Moens. (Flückiger.)

Die vorstehenden Ausführungen bilden einen Auszug aus einer umfangreicheren Arbeit, die unter dem Namen des einen von uns (Geiger) im Druck erschienen ist.

Zürich, Juli 1901.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

42. Ueber den orientalischen Styrax.

Von A. Tschirch und L. van Itallie.

Die Geschichte des Styrax verliert sich im Altertum, seine Gewinnung wurde aber erst im neunzehnten Jahrhundert aufgeklärt und die Erkenntnis seiner Bildung ist der Möller'schen Untersuchung der letzten Jahre¹) zu verdanken. Aus dieser geht hervor, dass Styrax liquidus, das Sekret von Liquidambar orientalis Miller, gewonnen wird aus der Rinde und dem jüngsten, infolge der Balsambildung weichen Splintholz, welche in kleinen Spänen vom Stamme teils geschabt, teils gehobelt werden. Die Rinde ist jedoch wertlos, sie wird mitgenommen, weil ihre Beseitigung zu mühsam wäre, sie dient auch wohl zur Vermehrung der „Cortex Thymiamatis". Wahrscheinlich beginnt man im Frühlinge damit, die Stämme am Grunde anzuhacken, um die

---

[1]) Zeitschr. des allg. österr. Apotheker-Vereins 1896, S. 20—27.

Balsambildung anzuregen. Nach einiger Zeit, wenn der Balsam auszufliessen anfängt, wird die Verletzung wiederholt, und so wird successive fortgefahren, bis ein hinreichender Vorrat von Spänen sich angesammelt hat. Das Kochen der Späne hat mit der Balsambildung nichts zu schaffen. Es dient, wie das nachfolgende Pressen nur zur Ausscheidung des Balsams und erfüllt diese Aufgabe in ganz entsprechender Weise.

Ebenso wie die Frage der Bildung und der Gewinnung des Styrax, hat auch die seiner Zusammensetzung zu vielen Untersuchungen Anlass gegeben.

Von den älteren Untersuchungen giebt ein ausführliches Referat in dem Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (1849, S. 450 bis 454) eine gute Uebersicht. Den in diesem Referat beschriebenen Untersuchungen, welche sich vornehmlich mit einzelnen Bestandteilen des Styrax beschäftigen, sind einige Andere vorangegangen. So thut Tschirch[1]) Erwähnung von Untersuchungen von Bouillon la Grange[2]), der 1799 im Styrax Zimmtsäure nachwies (er hielt sie aber für Benzoësäure), von Styrax-Analysen von Neumann[3]), von den Ansichten Pfaffs[4]) über die „Benzoësäure, welche in dem Styrax schon ganz gebildet vorhanden sei“.

Auch die Analysen nach 1849 beschäftigen sich im wesentlichen nur mit einigen Bestandteilen des Styrax. Mit ihnen sind die Namen von Strecker[5]), J. Wolff[6]), Scharling[7]) und G. Ramdohr[8]) verknüpft.

Speciell über Styrol arbeiteten Erlenmeyer, Berthelot, v. Miller und van t'Hoff.

Die erste gründliche Erforschung des Styrax selbst verdanken wir aber W. von Miller[9]), der die Kenntnis des Styrax und seiner Bestandteile sehr gefördert hat. Während frühere Forscher das Harz des Styrax fast nicht untersucht hatten (nur Simon spricht von einem Harz und einem Weichharz), hat von Miller das Harz zum ersten Male näher erforscht.

In dem Wasser, welches dem Styrax beigemischt war, fand er im gelösten Zustande Benzoë- und Zimmtsäure sowie auch Natriumchlorid. Durch Destillation mit Wasser wurde Styrol in wechselnden Mengen erhalten.

Beim Extrahieren mit kaltem Wasser wurde dem Styrax Zimmtsäure entzogen. Daneben wurden Styracin, Zimmtsäure-Phenylpropylester und Zimmtsäure-Aethylester gefunden. Dann schied von Miller eine nach Vanillin riechende, nicht ganz rein zu erhaltende Substanz ab, welche er für Aethylvanillin hielt.

---

[1]) Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1900, S. 13, 17, 27.

[2]) Crell's Ann. 1799, S. 323. Ann. de Chim. 26, S. 203.

[3]) Chym. Untersuchungen 1751, S. 2.

[4]) System der Materia medica nach chemischen Prinzipien. 1814.

[5]) Liebig's Ann. LXXIV, S. 112.

[6]) Ibidem LXXV, S. 297.

[7]) Ibidem LXXIV, S. 230.

[8]) Jahresbericht 1858. S. 416.

[9]) Liebigs Ann. CLXXXVIII (1877), S. 184 und. CLXXXIX (1877), Seite 338.

Bei dem Studium des Harzes isolierte von Miller 2 Harzalkohole, welche er mit dem Namen α-Storesin (Schmelzpunkt 158°—165°) und β-Storesin (Schmelzpunkt 140°—150°) belegte.

Sie kommen teils frei, teils mit Zimmtsäure verbunden als Zimmtsäurestoresinester, zum Teile auch als Natriumverbindung im Styrax vor. Sie sind dadurch zu unterscheiden, dass die Kaliumverbindung des α-Storesins in konzentrierter Kalilauge unlöslich ist und die β-Storesinverbindung darin gelöst bleibt.

von Miller hat auch eine partielle Synthese des Styraxharzes angestellt, indem er Zimmtsäure und Storesin in ätherischer Lösung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff esterifizierte.

von Miller gab den Storesinen die Formel $C_{36}H_{58}O_3$.

Eine zweite Abhandlung[1]) von Miller's berichtet über Styrol, Cinnamol, Styracin und einige Derivate, Zimmtsäurephenylpropylester und Storesin. Von diesem letzten Körper wurden durch Einwirkung von Acetylchlorid Mono- und Triacetate erhalten. Bei Einwirkung von Brom entstand ein Körper von der Formel $C_{36}H_{55}Br_3$. Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkte nur träge ein. Nur Essigsäure und CO_2 konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden. Löst man dagegen Storesin in Eisessig, dann wird es durch Chromsäure mit Leichtigkeit unter starker CO_2-Entwickelung oxydiert. Als Oxydationsprodukte scheinen drei verschiedene Säuren zu entstehen; es liessen sich wenigstens drei verschieden lösliche Barytsalze darstellen.

H. Koerner[2]) hat dann das Studium der Harzalkohole weitergeführt. Auch er erhielt zwei Storesine. Dem α-Storesin (Schmelzpunkt 157°—165°) giebt er die Formel $C_{30}H_{48}O_3 \cdot 1/2 H_2O$. Letzteres ist ein weisser Körper, welcher leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwieriger in Petroläther löslich ist. Es konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Das β-Storesin (Schmelzpunkt 138°—145°) $C_{30}H_{48}O_3 \cdot H_2O$, ist ein grünlich-weisses Pulver.

Von beiden wurden Kalium-Verbindungen von den Formeln $C_{30}H_{47}O_3K \cdot H_2O$ und $C_{30}H_{47}O_3K \cdot 1/2 H_2O$ hergestellt. Durch Einwirkung von HBr, HJ und verdünnter Salzsäure wurde aus den Storesinen ein Anhydrid erhalten, welches in feinen Nädelchen oder silberglänzenden Blättchen krystallisiert, welche sich bei 290° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Die Formel des Anhydrids ist $C_{30}H_{48}O_3$. Das Anhydrid löst sich nicht in Kalilauge und liefert keinen Essigester, während α-Storesin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid einen bei 230°—234° schmelzenden Essigester lieferte, dessen Formel aber nicht festgestellt werden konnte.

Von dem α-Storesin liessen sich auch Methyl-, Aethyl- und Isobutyläther herstellen.

Von anderen Untersuchungen sei die von E. Mylius[3]) über Styrogenin erwähnt. Wird derjenige Teil des Styrax; welcher in kochendem Petroläther löslich ist, in kleinen Portionen (5 Gramm) mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure angerührt und nach Verlauf einiger Minuten mit Wasser gekocht, dann ist das zurückbleibende Harz nur noch teilweise in Aether löslich. Der nicht mehr lösliche Teil kann durch Lösung in Chloroform und Präzipitierung mit Aether in Krystallflittern erhalten werden, welche in Aether, Alkohol, Benzin und Petroläther sehr schwer, in heissem Toluol und Amylalkohol etwas leichter und in Chloroform sehr leicht löslich sind. Sie werden nicht durch Natronlauge, wohl aber durch Schwefelsäure gelöst. Den Schmelzpunkt fand Mylius bei 350°. Die Zusammensetzung wird von ihm durch die Formel $C_{26}H_{40}O_8$ angegeben.

---

[1]) Liebig's Ann. CLXXXIX, S. 338.

[2]) Ueber Storesin, einen Gemengteil des flüssigen Storax und einige Derivate desselben. Dissert. Freiburg 1880.

[3]) Pharmazeutische Centralhalle 1882, S. 79.

K. Dieterich[1]) hält die von von Miller für Aethyl-Vanillin angesehene Substanz für Vanillin und beschreibt eine quantitative Bestimmung derselben.

Endlich haben die verschiedenen Untersuchungsmethoden, welche bei der Analyse der Fette angewandt wurden bei ihrer Uebertragung auf die Untersuchung der Harze und Balsame eine ganze Reihe Analysen des Styrax hervorgerufen, welche sich aber nicht auf die qualitative Zusammensetzung, sondern auf die quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile, namentlich der freien Säuren und der verseifbaren Substanzen beziehen.

Eigene Untersuchung.

Als Untersuchungsmaterial benutzten wir gute Styraxsorten verschiedener Herkunft, welche durch Kneten so viel wie möglich von dem beigemischten Wasser befreit wurden. (Dieses abgegossene Wasser wurde mit den später zu erwähnenden, Na_2CO_3 enthaltenden, Ausschüttelungsflüssigkeiten vereinigt.)

Löslichkeitsbestimmungen mit diesem Styrax angestellt, ergaben die folgenden Ergebnisse:

Aether	löst	bis	auf	Rindenstücke	fast ganz
Alkohol . . .	„	„	„	„	„ „
Essigäther . .	„	„	„	„	„ „
Methylalkohol .	„	„	„	„	„ „
Amylalkohol .	„	„	„	„	„ „
Eisessig . . .	„	„	„	„	„ „
Aceton . . .	„	„	„	„	„ „
Petroläther . .	„	„	„	„	teilweise
Toluol . . .	„	„	„	„	„
Benzol . . .	„	„	„	„	zum grössten Teile
Chloroform . .	„	„	„	„	„ „ „

500 g Styrax wurden mit der vierfachen Menge Aether übergossen und dieses Gemisch einen Tag stehen gelassen, indem es von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Nach dem Absetzen wurde abfiltriert

---

[1]) Pharmazeutische Centralhalle 1896, No. 28.

und der ungelöste Rückstand im Soxhlet mit Aether erschöpft. Die gesammelten ätherischen Flüssigkeiten wurden einstweilen zur Seite gestellt.

Der mit Aether erschöpfte Rückstand bildete eine braun gefärbte pulverige Masse, gemischt mit Rindenstücken. Letztere wurden entfernt und die pulverige Masse erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen.

Der wässerige Auszug hinterliess nach dem Eindampfen einen sehr geringen Rest, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein geringer brauner amorpher Rückstand zurück, welchem Vanillingeruch anhing. Dieser Rückstand wurde mit kochendem Wasser extrahiert und der Auszug filtriert. Das Filtrat gab sowohl mit Phloroglucin und Salzsäure als auch mit Pyrogallol und Salzsäure die Vanillin eigene Rotfärbung.

Der in Aether, Wasser und Alkohol unlösliche Rest löste sich teilweise in Ammoniak. Aus dieser Lösung schieden sich bei Zusatz von Essigsäure braune Flocken ab. Wahrscheinlich lag hier eine phlobaphenartige Substanz vor.

Diese Annahme wurde noch näher bestätigt als bei einer reinen Styraxart der in Aether unlösliche Teil, nachdem er von beigemischten Zweig- und Rindestücken gereinigt worden war, dem Einflusse schmelzenden Kaliumhydroxyds unterworfen wurde.

Als Produkte der Kalischmelze des in Aether unlöslichen Rückstandes wurden ermittelt: Phenol, Essigsäure, Phloroglucin und Protokatechusäure.

Bei der Verbrennung hinterliess dieser Rest eine grau weisse Asche mit stark alkalischer Reaktion.

Die ätherische Lösung des Styrax wurde nacheinander mit Natriumkarbonat, Natriumbisulfit und Natriumhydroxydlösung ausgeschüttelt.

Freie Säure.

Zur Isolierung der freien Säuren wurde die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit einer Sodalösung 1 : 1000 ausgeschüttelt. Das Ausschütteln wurde so lange mit frischer Sodalösung wiederholt, bis die abgelassene Flüssigkeit schwach alkalisch reagierte, dann mit dem vom Styrax abgegossenen Wasser gemischt, mit Sodalösung bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt und im Wasserbade eingeengt.

Die konzentrierte Lösung der Natronsalze der Säuren wurde mit Salzsäure vermischt, wobei sich ein reichliches Quantum eines weissen Körpers abschied. Letzterer wurde gesammelt, einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert, mittels Knochenkohle entfärbt und schliesslich vorsichtig sublimiert.

Die so erhaltenen freien Säuren aus Styrax bildeten farblose Krystalle, welche nach dem Trocknen im Exsiccator bei 133° C.

schmolzen und, mit übermangansaurem Kalium erwärmt, Benzaldehydgeruch verbreiteten.

Bei der Verbrennung dieser Krystalle lieferten 0,198 g Substanz 0,5285 CO_2 und 0,100 H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_2$:	Gefunden:
C 72,97%	72,79%
H 5,41 „	5,61 „

Die Säure war demnach Zimmtsäure. Bei der Untersuchung der Styraxsorten verschiedener Herkunft wurde stets nur diese Säure und niemals Benzoësäure erhalten.

Aldehyde.

Die von der freien Säure befreite ätherische Lösung wurde zur Prüfung auf in den Aether übergegangene Aldehyde mit gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die Lösung behufs Zersetzung der gebildeten Additionsverbindungen der Aldehyde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus der stark nach Vanillin riechenden Flüssigkeit wurden die Aldehyde mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem vorsichtigen Verdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse. Diese wurde mit kochendem Wasser erschöpft und in den Exsiccator gestellt. Nach einigen Tagen wurde eine schwach-braungefärbte Masse gemischt mit Krystallblättchen erhalten. Es gelang nicht diese Krystallblättchen weder durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Flüssigkeiten, noch durch Sublimieren rein zu erhalten. (Auch den Herren Dr. K. Dieterich und Dr. K. Hildebrand, welche im pharmazeutischen Institute der Universität zu Bern grössere Mengen Styrax auf Vanillin verarbeitet haben, gelang es nicht diesen Körper absolut rein zu erhalten.)

Die Masse hatte einen starken Vanillingeruch, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Pyrogallol + HCl und Phloroglucin + HCl die Vanillinreaktion.

Obwohl weder durch Verbrennung noch durch Schmelzpunktbestimmung die Identität dieses Körpers bestätigt werden konnte, muss derselbe doch wohl als Vanillin angesehen werden.

Ester.

Die ätherische von der freien Säure und dem Aldehyde befreite Lösung wurde nun so lange mit einer 1 prozentigen Natronlauge geschüttelt, als diese noch etwas aufnahm. Bisweilen gelang es diese Ausschüttelung ohne Gallertbildung zu vollziehen. Oefters aber erstarrte das Gemisch von Aether und Lauge zu einer Gallerte, welche sich auch bei mehrstündigem Stehen nicht wieder in eine ätherische und eine wässerige Schicht trennte. Die Ursache dieser sehr unangenehmen

Erscheinung lag offenbar in einer teilweisen Verseifung des Harzkörpers. Dieselbe konnte weder durch rasches einmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung, noch durch Anwendung einer noch mehr verdünnten Lauge vermieden werden. Sehr wahrscheinlich spielt hier auch das in dem Styrax in freiem Zustande anwesende Resinol eine grosse Rolle, da letzteres mit KOH und NaOH, selbst in bedeutend verdünnten Lösungen unlösliche Verbindungen eingeht.

War Gallertbildung eingetreten, dann wurde die Masse mit vielem Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit wurden dann drei Schichten wahrgenommen: eine ätherische, eine wässerige und am Boden des Gefässes eine halbfeste. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, die wässerige von der halbfesten abfiltriert und die dritte bei normaler Temperatur auf Thontellern getrocknet. Die wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der feste Rückstand im Soxhlet mit leicht siedendem Petroläther, welcher über Fett rektifiziert worden war, extrahiert. Es hatte sich nämlich bei einer Vorprobe ergeben, dass dieser Rückstand zum Teile in Aether löslich sei (freies Resinol).

Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt und aus der wässerigen Lösung und dem festen Rückstande, der Harzkörper, resp. das Resinol abgeschieden.

War nun eine klare ätherische Lösung erhalten, sei es sofort dadurch, dass bei der Ausschüttelung keine Gallertbildung eintrat, sei es in der oben angegebenen Weise, so wurde dieselbe so oft mit Wasser geschüttelt bis letzteres keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Dann wurde die ätherische Flüssigkeit, in welcher die Ester zu suchen waren, durch Destillation vom Aether befreit. Die letzten Spuren Aether wurden durch Einblasen von Luft entfernt.

Es blieb nun eine wohlriechende Flüssigkeit zurück, aus welcher sich, im Eisschrank weisse Krystalle absetzten. Nach einigen Wochen wurde die Flüssigkeit mit der Wasserstrahlluftpumpe von den Krystallen abgesaugt und wieder in den Eisschrank zurückgebracht. Auch jetzt wurden von neuem Krystalle abgeschieden, ja selbst bei nochmaliger Wiederholung des Verfahrens blieb Krystallabscheidung nicht aus.

Besser gelang die Trennung der Ester in der von von Miller[1]) angegebenen Weise. Das Estergemisch wurde in leichtflüchtigem Petroleumäther gelöst, der grösste Teil des Aethers durch Destillation entfernt und die Lösung einige Stunden beiseite gestellt. Aus der Flüssigkeit hatte sich ein gelbes Oel abgeschieden, von welchem die überstehende Petroleumätherlösung abgegossen wurde. Das gelbe Oel sowohl wie die Petroleumätherlösung wurden in den Eisschrank gestellt.

---

[1]) Liebig's Annalen 188, S. 201.

Das Oel erstarrte fast ganz zu einer festen aus weissen Krystallbüscheln bestehenden Masse, zwischen der eine braune ölartige Flüssigkeit wahrgenommen wurde. Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier soviel wie möglich vom beigemischten Oele befreit.

Das Presspapier wurde mit Petroleumäther extrahiert, und der Auszug mit der Petrolätherlösung vereinigt. Aus letzterer schieden sich auch weisse Krystallbüschel ab, welche auf einem Filter gesammelt und mit den oben beschriebenen vereinigt wurden. Die Lösung wurde wieder in den Eisschrank gestellt. Nach einiger Zeit konnten von neuem Krystalle erhalten werden, welche durch Filtrieren entfernt wurden. Die Lösung blieb so lange im Eisschrank bis sich keine Krystalle mehr absetzten, ein Zustand, welcher erst nach 7 Monaten eintrat. Dann wurde dieselbe bei gelinder Wärme von dem geringen Teil des noch anwesenden Petroläthers befreit und das so erhaltene Gemisch der flüssigen Ester des Styrax mit Wasserdampf destilliert.

Ganz in Uebereinstimmung mit den Wahrnehmungen von Miller's[1]) gingen nur wenige in Wasser untersinkende Oeltropfen über, während der grösste Teil der Ester in der Retorte zurückblieb.

Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Er bildete eine blassgelbe eigentümlich riechende Flüssigkeit, die bei der Verseifung mit wässerigem Kali Aethylalkohol und Zimmtsäure lieferte und also aus dem Zimmtsäureäthylester bestand. Von einer Verbrennung dieses Esters wurde abgesehen. Aethylalkohol wurde durch Bildung von Acetaldehyd, Zimmtsäure durch den Schmelzpunkt und die Permanganatreaktion identifiziert.

Der Ester, welcher in der Retorte zurückgeblieben war, wurde auch mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mittelst Calciumchlorid getrocknet, filtriert und destilliert. Der Rückstand wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Er bildete eine angenehm riechende rotbraune Flüssigkeit, welche bei Verseifung in Zimmtsäure (Schmelzpunkt 133°) und Phenylpropylalkohol (Siedepunkt 235°) gespalten wurde. Dieser Ester wurde also als Zimmtsäurephenylpropylester identifiziert. Auch hier konnte, da das Resultat mit dem von Miller'schen im Einklange steht, von einer Elementaranalyse abgesehen werden.

Die oben beschriebenen Krystallbüschel wurden in heissem Alkohol gelöst, der filtrierten Lösung ein wenig Aether beigefügt und die Flüssigkeit zur Krystallisierung zur Seite gestellt. Es schieden sich gut ausgebildete, farblose Krystalle ab, welche gesammelt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

---

[1]) Liebig's Annalen 188, S. 201.

Die jetzt erhaltenen, in Büscheln gruppierten Krystallnadeln, waren absolut farb- und geruchlos. Der Schmelzpunkt lag bei 44°. Dieselben lieferten bei der Verseifung einerseits die bei 133° schmelzende Zimmtsäure, andererseits den bei 250° kochenden Zimmtalkohol.

Dieser krystallierte Ester war also Styracin.

Harzester.

Die bei der Abscheidung der aromatischen Ester erhaltene Lösung des Harzes in Natronlauge und der feste Rückstand wurden vereinigt, im Dampfbade flüssig gemacht und mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Es schied sich eine gelbbraune schmierige Masse ab, von welcher in noch heissem Zustande die wässerige Lösung getrennt wurde. Aus letzterer schieden sich bei Abkühlung farblose Krystallblättchen ab, welche, nachdem sie wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisiert waren, den Schmelzpunkt 133° zeigten und sich auch mit Kaliumpermanganat durch die Entwickelung von Benzaldehyd als Zimmtsäure erwiesen.

Die auf dem Boden der Schale zusammengeflossene Harzmasse wurde einige Male mit heissem Wasser gewaschen. Sie bildete nach Abkühlung eine spröde gelbbraune Harzmasse, welche fast geruchlos war. Von einer Schmelzpunktbestimmung wurde abgesehen, da, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, durch die Ausschüttelung mit 1% Natronlauge schon eine teilweise Verseifung des Harzes hervorgerufen war.

Das Harz wurde sodann mittels Natronlauge verseift und zwar unter Durchleitung von Wasserdampf, wie es bei analogen Harzuntersuchungen schon mehrmals beschrieben wurde. Bei Verarbeitung von 500 g Styrax forderte die totale Verseifung ungefähr 100 Stunden. Die alkalische Mischung wurde jeden Tag mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Lösung noch heiss filtriert und der zurückbleibende Rest weiter mit Natronlauge verseift. Bei der Verseifung wurde erst mit 3% dann mit 6% und schliesslich mit 10% Natronlauge gekocht. Bei fortschreitender Verseifung nahm die Mischung eine mehr und mehr braune Farbe an, und wurde der mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagene Körper flockiger und heller gefärbt. Dabei büsste das Harz auch langsam seine in heissem Zustande noch zähe Beschaffenheit und seinen Goldglanz ein.

Die bei den täglichen Filtrationen erhaltenen wässerigen Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und zu einem kleinen Rest eingeengt. Aus diesem Reste wurden später mit verdünnter Schwefelsäure die esterbildenden Säuren abgeschieden.

Ausser der dunkler werdenden Farbe, liess sich die fortschreitende Verseifung noch daran erkennen, dass sich am Boden des Verseifungskolben eine feste Masse abschied, welche ein heftiges Stossen der Flüssigkeit hervorrief, das nur durch vermehrte Durchführung von Wasserdampf einigermaſsen gemildert werden konnte. Als wir etwas näher mit den Eigenschaften des nachher zu beschreibenden Resinols bekannt wurden, liess sich feststellen, dass diese feste Masse, welche, wie sich bei der mikroskopischen Prüfung herausstellte, aus kleinen Krystallen zusammengesetzt war, aus dem Natriumsalze des Resinols bestand. Letzteres wurde dann von der Flüssigkeit getrennt, diese weiter erhitzt, das sich wieder abscheidende Resinolnatrium zu der Hauptportion hinzugefügt, und dieses Verfahren so lange wiederholt, als sich aus der alkalischen Lauge bei der Verseifung noch etwas abschied. Als letzteres nicht mehr der Fall war, wurde die Lauge bis auf einen kleinen Rest eingeengt und dieser in noch heissem Zustande mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich nur noch wenige unbedeutende Flocken ab, welche gesammelt und mit alkoholischer Natronlauge weiter verseift wurden. Am Schlusse der Verseifung wurde die alkoholische Lösung in verdünnte Schwefelsäure ausgegossen. Ich erhielt dann einige fast farblose Flocken, welche mit der Hauptmasse des Resinols, das durch Zersetzung des Natriumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure erhalten war, vereinigt wurden.

a) Die gebundenen Säuren.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen esterbildenden Säuren wurden einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert und die so erhaltenen farblosen Krystalle sublimiert.

Dieselben schmolzen bei 133°, gaben mit Kaliumpermanganat die für Zimmtsäure charakteristische Reaktion und lieferten bei der Elementaranalyse folgendes Resultat.

0,210 g Substanz gaben 0,5605 CO_2 und 0,1058 H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_2$:	Gefunden:
C 72,97%	72,8%
H 5,41 „	5,6 „

Der Harzkörper enthielt als esterbildende Säure nur Zimmtsäure.

b) Der Harzalkohol.

Storesinol.

Der aus dem Natriumsalze mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Körper bildete eine gelbliche spröde Masse. Diese wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. Die sich abscheidenden wenig gefärbten Flocken konglomerierten durch Hinzufügung von wenig Salzsäure und wurden auf einem Filter gesammelt, dann wieder in Alkohol gelöst, aus der Lösung mittels Salzsäure enthaltenden Wassers gefällt und diese Operationen noch einige Male wiederholt, bis der sich abscheidende Körper ganz farblos geworden war. Er wurde dann mit Wasser ausgewaschen, auf Thontellern an der Luft getrocknet und im Mörser fein gerieben.

Der Körper in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Kaliumpermanganat versetzt, gab die Benzaldehydreaktion nicht mehr, ein Zeichen, dass die Verseifung des Harzesters eine vollständige gewesen war.

Der farblose Körper verbrannte auf dem Platinbleche ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die alkoholische Lösung gab weder mit Eisenchlorid noch mit doppeltchromsaurem Kali eine dunkele Färbung. Mit alkoholischem Bleiacetat entstand ein Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen wieder löste.

Ein Wenig der Substanz mit starker Salzsäure gekocht, schmolz, doch wurde sie augenscheinlich nicht verändert. Es lag also kein Resinotannol vor, vielmehr gab das ganze Verhalten des Körpers Anlass zu der Annahme, dass dieser zu den Resinolen gerechnet werden musste.

Der Beweis dieser Voraussetzung wurde folgendermaſsen geliefert. Einige Gramme der Substanz wurden unter Erhitzung in 1%iger Kalilauge gelöst und zu der braunroten Lösung nach Abkühlung eine konzentrierte (1:2) Kalilauge gefügt. Es schied sich eine zähe halbflüssige Masse ab. Als sich bei weiterer Hinzufügung von Kalilauge die Menge dieser Masse nicht mehr vermehrte, wurde die klare, wässerige, darüber stehende Lösung abgegossen. Auf Zusatz von verdünnter Säure entstanden nur einige Flocken, deren Anzahl so gering war, dass sie auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, nur einige Milligramme wogen.

Aus der zähen halbflüssigen Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Resinol wieder hergestellt.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten des Harzalkohols geht hervor, dass bei vollständiger Verseifung des Resins nur ein einziger durch Kalilauge fällbarer Körper aus Styrax erhalten wurde. In der alkalischen Lösung bleibt kein zweiter Alkohol zurück.

Die Anwesenheit eines Resinols wurde auch bewiesen durch Lösung des Harzalkohols in Spiritus. Die Lösung wurde mit überschüssiger Kalkmilch in ein staubtrockenes Pulver verwandelt und dieses Pulver mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde in Salzsäure enthaltendes Wasser gegossen, der so erhaltene farblose Niederschlag noch dreimal in Spiritus gelöst und mit saurem Wasser gefällt, dann wurde derselbe gesammelt, mit Wasser gewaschen und erst an der Luft, darauf im Exsiccator getrocknet.

Das so erhaltene Storesinol war aschefrei. Es bildet ein weisses, geruchloses, beim Reiben stark adhärierendes Pulver, welches bei 156—161° schmilzt. (Anfangs wurden Schmelzpunkte von 93—96° gefunden, welche aber auf Spuren einer veruneinigenden Substanz und vielleicht auch auf die Anwesenheit von Spuren Wasser zurückzuführen sind.) Die höheren Schmelzpunkte wurden erhalten mit einem Resinol, welches aus krystallisiertem Resinolkalium abgeschieden und bei 105° getrocknet wurde.

Das Resinol löst sich in Alkohol, Methyl- und Amylalkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, Eisessig und 1%iger Kali- und Natronlauge. Aus dieser Lösung wird es von starker Lauge gefällt. In Petroläther ist es unlöslich.

Selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, der verschiedensten Temperaturen und Konzentrationen gelang es nicht, das Resinol krystallisiert zu erhalten. Es wurden zu diesem Versuche angewandt: Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Aether, Aceton, Aetheralkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Phenol, Eisessig und Essigäther. Auch wurde Krystallbildung versucht durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung mit Petroleumäther etc.

Bei der Vorprüfung ergab sich die Abwesenheit von N und S. Die prozentische Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

I. 142,5 mg gaben bei der Verbrennung mit CuO im Sauerstoffstrome 403 CO_2 und 128 H_2O.
II. 180 mg gaben 505 mg CO_2 und 161 H_2O.
III. 176 „ „ 493 „ „ „ 150 „
IV. 145,5 „ „ 408 „ „ „ 130 „
V. 189 „ „ 531,5 „ „ „ 173 „

	Es wurden also gefunden:						Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	Im Mittel:	$C_8H_{18}O$:
C	77,1	76,5	76,4	76,5	76,69	76,63%	76,8%
H	10,04	9,94	10,10	9,93	10,18	10,04 „	10,4 „

Bei der Mol.-Gewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergaben 228,5 mg Substanz gelöst in 24,5 g Phenol eine Depression von 0,30°.

Diese Zahlen entsprechen dem Molekulargewichte 236. Die Formel $C_8H_{18}O$ muss also verdoppelt werden, so dass die Zusammensetzung des Storesinols durch die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ (= 250) angegeben wird.

Storesinol ist daher isomer mit dem aus der Benzoë isolierten Benzoresinol[1]). Dass die beiden Resinole nicht identisch sind, geht hervor aus den Schmelzpunkten, welche 156°—161° resp. 274° betragen.

Wie aus verschiedenen Versuchen folgt, stimmen diese zwei Resinole sowohl in ihren chemischen als auch in ihren physikalischen Eigenschaften in vielen Punkten überein.

Die Lösung des Storesinols in konzentrierter Schwefelsäure ist rot mit grüner Fluorescenz. Bei der spektroskopischen Untersuchung ergiebt sich folgendes: Bei einer gewissen Dicke der Schicht, wo die Lösung in durchfallendem Lichte orangegelb erscheint, sieht man deutlich ein breites Band zwischen $\lambda = 0{,}510$ und $\lambda = 0{,}540\,\mu$, welches bei Vergrösserung der Schichtendicke nach beiden Seiten sich ausdehnt und sich schliesslich mit der von Blau heranrückenden Endabsorption vereinigt. Dicke Schichten lassen nur Rot durch.

Die kalt gehaltene Lösung einiger Milligramme Storesinol in 1 cm^3 Essigsäure-Anhydrid geht auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure durch Rosenrot in Kirschrot über. Die Lösung fluoresciert. In konzentrierter Lösung wurden beobachtet: Kirschrot — veilchenblau — schmutzig Grün.

Werden einige Centigramme Storesinol in 2 cm^3 Chloroform gelöst und mit 2 cm^3 Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 geschüttelt, so wird die Chloroformlösung gelblich-rot gefärbt. Die Schwefelsäure nimmt erst gelbbraune dann rote Farbe an und fluoresciert grünlich. Der Farbenwechsel beim Verdunsten des Chloroforms auf der Porzellanplatte ist undeutlich.

Wird ein wenig Storesinol mit einem Tropfen Salpetersäure eingedampft, so entsteht ein gelb-bräunlicher Flecken, welcher von Ammoniak mit gelbroter Farbe gelöst wird.

Eine Probe des Storesinols mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockene verdampft, wird erst violettrot dann blau und nimmt schliesslich eine Mischfarbe an. Der so erhaltene Rest in Chloroform gelöst, liefert bei der Verdunstung des Chloroforms violette, stahlblaue und blaugrüne Farbe. Wurde diese Probe derartig abgeändert, dass Storesinol mit wenig Eisenchloridlösung, ein wenig Salzsäure und etwas Chloroform in einem Schälchen bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne verdampft wurde, so wurde der Reihe nach Violett-, Blau- und Grünfärbung erhalten.

---

[1]) Tschirch u. Lüdy, Arch. d. Pharm. 1893, S. 64 (Der Wasserstoffgehalt ist irrtümlich 10,6 statt 10,4 berechnet).

Storesinol ist optisch aktiv und zwar wird die Polarisationsebene nach rechts abgelenkt.

In spirituöser Lösung wurden beobachtet bei:

$$t = 14^0.\ C = 1\,\%,\quad l = 100\,\text{mm},\ \alpha = +0^0\,8'$$
$$t = 14^0.\ C = 2{,}5\,\%,\ l = 100\,\text{mm},\ \alpha = +0^0\,20'$$

$$\text{also } [\alpha]_D = \frac{100 \times 0{,}133}{1 \times 1} = +13^0\,3' \text{ und } \frac{100 \times 0{,}333}{2{,}1 \times 1} = +13^0\,32'.$$

Storesinol-Kalium-Verbindung,

Zur Bereitung der Storesinolkaliumverbindung wurde Storesinol in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung heiss mit Stücken Kaliumhydroxyd versetzt und während einiger Minuten gekocht. Beim Erkalten schied sich die Kaliumverbindung in Nädelchen ab. Die kalte Flüssigkeit wurde mit Eiswasser gemischt und von den Krystallen abgesaugt. Die Krystalle wurden einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen bis dieselben rein weiss zurückblieben und dann getrocknet.

Das Storesinolkalium zeigte dieselben Eigenschaften wie die Benzoresinolkaliumverbindung, welche von Tschirch und Lüdy dargestellt wurde. So war es ziemlich leicht in heissem, in kaltem Wasser schwierig löslich. Durch Alkohol wurde die Verbindung leicht, durch Aether und Petroläther aber nicht gelöst. An der Luft getrocknet wurde sie teilweise in Aether löslich. Hieraus ergiebt sich eine leichte Zersetzbarkeit, bei welcher freies Resinol gebildet wird. Für die leichte Zersetzbarkeit sprechen auch die Ergebnisse der Kaliumbestimmungen der Verbindungen verschiedener Darstellung. Der Kaligehalt wechselte von **6,8—7,55%**. Ein einziges Mal betrug dieser Gehalt sogar **9,4%**.

Ein Schluss auf die Zusammensetzung der Verbindungen kann aus diesen Zahlen natürlich nicht gezogen werden.

Einwirkung von schmelzendem Kali und Natron auf Storesinol.

In 20 g schmelzendes Kali wurden in kleinen Portionen 3 g Storesinol unter Umrühren eingetragen. Die Mischung wurde erst im Paraffinbade und, als bei dieser Temperatur nur ein kleiner Teil des Resinols gelöst wurde, weiter über freiem Feuer erhitzt. Auch jetzt wurde nach längerer Einwirkung nicht das ganze Quantum Resinol gelöst. Nach Abkühlung wurde die Schmelzmasse mit Wasser ausgelaugt und die Lösung filtriert.

Das Filtrat zeigte grüne Fluorescenz deren Ursache nicht erkannt wurde.

In der Lösung konnten Essig- und Salicylsäure nachgewiesen werden.

Die Einwirkung schmelzenden Natrons auf Storesinol ergab ebenfalls die Bildung von Essig- und Salicylsäure.

Destillation mit Zinkstaub.

Zu den Zinkstaubdestillationen wurde ein Zinkstaub verwendet, welcher durch Schlämmen und Behandlung mit stark verdünnter Salzsäure so viel wie möglich von Oxyd befreit worden war.

Die Destillationen wurden im Wasserstoffstrom ausgeführt und zwar im Verhältnisse 1 : 5.

In 20 Destillationen wurden aus 100 g Resinol 40 g einer rotbraunen, grün fluorescierenden Flüssigkeit mit stark aromatischem Geruch erhalten.

Diese Flüssigkeit wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung dreimal mit 3 prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Ausschüttelungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein schwarzbrauner Rückstand mit starkem Phenolgeruch. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, der Auszug filtriert, vorsichtig zu einem kleinen Rest eingedampft und im Exsiccator der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es wurden keine Krystalle erhalten. Der Rest wurde darauf in Wasser gelöst. Die Lösung enthielt Phenol.

In der mit Natronlauge ausgeschüttelten ätherischen Lösung mussten die Kohlenwasserstoffe gesucht werden. Die Lösung wurde durch Destillieren vom Aether befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten:

I. Fraktion bis 75°, bestand aus Aether mit Kohlenwasserstoffen,
II. Fraktion 75°—85°,
III. Fraktion 85°—120°,

Fraktion II gab bei der Rektifikation eine bei 80°—82° übergehende, fast farblose Flüssigkeit, die mit H_2SO_4 und HNO_3 in Nitro-Benzol umgesetzt wurde, welches mit Zink und Schwefelsäure zu Anilin reduziert, durch die Isonitril- und die Indophenolreaktionen identifiziert wurde. Diese Fraktion enthielt also Benzol. Fraktion III lieferte bei der Rektifikation zwischen 110°—115° eine gelbliche Flüssigkeit, die mit Chromsäuregemisch oxydiert wurde. Die Mischung wurde erst mit Wasser ausgekocht, die wässerige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Der entstandene Niederschlag löste sich beim Erhitzen, und bei Abkühlung setzten sich aus der Flüssigkeit einige Krystallblättchen ab, welche zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

Der Schmelzpunkt lag bei 120°. Die Krystalle waren also als Benzoësäure anzusehen. Fraktion III enthielt demgemäss Toluol.

Bei höherer Temperatur konnte aus dem Rest der Kohlenwasserstoffe, von welchen die drei Fraktionen abdestilliert worden waren, kein Destillat mehr erhalten werden. Der halbfeste, fluorescierende Rückstand wurde mit Wasser und gespanntem Dampfe der Destillation unterworfen. Im Destillat wurden einige Tropfen flüssiger Kohlenwasserstoffe beobachtet, die mit Aether ausgeschüttelt wurden. Der Aether wurde verdunstet und der Rest längere Zeit an einen kalten Ort gestellt. Es fand keine Krystallausscheidung statt, sodass kein Naphtalin gebildet war.

Trockene Destillation des Storesinols.

100 g Storesinol wurden der trockenen Destillation unterworfen, und mit der Erhitzung so lange fortgefahren, bis eine völlig schwarze Kohle zurückblieb und keine Flüssigkeit mehr destillierte. Es wurden 48 g einer rotbraunen, stark aromatisch riechenden Flüssigkeit erhalten, welche sich in eine leichtere und eine schwerere Schicht trennte.

Das ganze Destillat wurde in Aether gelöst und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der Lauge wurden die Phenole mittels Säure abgeschieden und durch Schütteln mit Aether in ätherische Lösung gebracht. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein brauner Rest zurück, welcher stark phenolartigen Geruch hatte. Der Rückstand wurde mit Wasser erschöpft. Die Lösung, welche mit Eisenchlorid violette Färbung annahm, gab mit Bromwasser einen starken Niederschlag, wurde aber durch Bleiacetat nicht gefällt. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand wurde in den Exsiccator gestellt, er hatte starken Phenolgeruch, gab aber keine Krystalle. Ein Teil in Schwefelsäure gelöst und mit Phtalsäure-Anhydrid erhitzt, gab kein Fluoresceïn. Resorcin war also nicht anwesend. Auch wurde mit negativem Erfolge mit Vanillin und Salzsäure auf Phloroglucin geprüft. Dagegen wurden Phenol und Kresol nachgewiesen, und zwar Phenol durch die Reaktion mit Eisenchlorid, die Indophenolreaktion und die Bildung von Pikrinsäure, Kresol aber mittels der Diazobenzolsulfonsäurereaktion [1].

Die ätherische Lösung der bei der trockenen Destillation erhaltenen Flüssigkeit, welche mit Natronlauge ausgeschüttelt worden war, wurde mit Wasser einige Male gewaschen, durch Destillation vom Aether befreit, die zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe nach

---

[1] Behrens, mikrochem. Analyse, organ. Teil S. 17.

Ciamician[1]) 4 Stunden mit metallischem Natrium am Rückflusskühler gekocht und darauf fraktioniert destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I	80—90°	(ziemlich viel)	farblose Flüssigkeit
„ II	90—105°	(nur einige Tropfen)	
„ III	105—115°	(ungefähr ⅓ der Flüssigkeit)	
„ IV	115—135°	(ungefähr ¼ der Flüssigkeit)	gelblich.
„ V	135—200°		

In der Retorte blieb ein Rest, bestehend aus einigen Tropfen einer schwarzen, teerartigen, dickflüssigen Masse, zurück.

Fraktion I hatte einen benzolartigen Geruch, Benzol wurde angezeigt durch Ueberführung in Nitro- resp. Amidobenzol und Anstellung der Isonitril- und Indophenolreaktionen.

Fraktion II wurde nicht näher untersucht.

Fraktion III lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure und enthielt also Toluol.

Fraktion IV bestand auch zum grössten Teile aus Toluol.

Fraktion V wurde nochmals fraktioniert und die Fraktion 140—150° gesondert aufgefangen. Ein Teil dieser Flüssigkeit wurde mit Chromsäuregemisch, doch ohne Erfolg, auf Styrol untersucht. Ein anderer Teil wurde mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und nach einiger Zeit in Wasser ausgegossen. Es wurde ein an Hypnon erinnernder Geruch wahrgenommen, wodurch die Anwesenheit von Phenylacetylen wahrscheinlich wird.

Die Ergebnisse der trockenen Destillation des Storesinols sind die folgenden:

Phenole: Phenol und Kresol.

Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol und wahrscheinlich Phenylacetylen.

Bromierungsversuche mit Storesinol.

Um zu einem Bromderivate zu gelangen, wurde Storesinol in Essigsäure gelöst und Brom tropfenweise hinzugefügt. Unter schwacher Erwärmung traten weisse Dämpfe von HBr auf. Die Lösung wurde in Wasser ausgegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, erst mit einer Lösung von Bromkalium, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt und nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet. Es bildete ein graues Pulver, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

---

[1]) Berl. Ber. 11, S. 269.

Bei einem anderen Versuche wurde eine Lösung des Storesinols in Chloroform mit überschüssigem Brom zusammengebracht, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand in Alkohol gelöst und aus der Lösung das Bromderivat in der oben beschriebenen Weise abgeschieden. Das so erhaltene Derivat war gelblich.

Mit reinem gebranntem Kalk geglüht, liess sich mit Silbernitrat in beiden Produkten Brom nachweisen.

Von dem ersten Präparate lieferten 224,5 mg nach der Volhard'schen Methode behandelt 27,5 mg AgBr, was einem Bromgehalt von 5,21 % entspricht.

Von dem zweiten Derivate ergaben 325 mg nach der Volhard-schen Methode 67 mg AgBr, einem Bromgehalt von 8,77 % entsprechend.

Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche.

Ebensowenig als Lüdy Acetyl- und Benzoylderivate des Benzoresinols zu erhalten vermochte, gelang es auch uns nicht, von dem Storesinol die entsprechenden Derivate zu bereiten, sodass sich auch hier wieder Uebereinstimmung in Eigenschaften der beiden Resinole ergiebt.

Storesinol-Methyläther.

Der Methyläther des Harzalkohols wurde dadurch bereitet, dass eine konzentrierte Lösung von Storesinol in Methylalkohol mit einem Ueberschuss von Methyljodid drei Tage am Rückflusskühler gekocht wurde. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Aus der trüben Flüssigkeit schieden sich bei Zusatz von wenig Salzsäure gelbe Flocken ab, die auf einem Filter mit Wasser gewaschen und alsdann in Alkohol gelöst wurden. Die Lösung wurde wieder in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag gewaschen und die Manipulationen noch einige Male wiederholt, bis der Niederschlag nicht mehr gelb gefärbt war.

Obwohl es nicht gelang, diesen Körper krystallisiert zu erhalten, wurde doch eine Verbrennung vorgenommen, welche folgende Zahlen ergab:

186 mg Substanz gaben 525 mg CO_2 und 175 mg H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{25}O_2CH_3$:
C	76,98 %	77,2 %
H	10,45 „	10,6 „

Der Körper war also methyliert.

Nitrifikations- Oxydations- und Reduktionsversuche des Storesinols.

Salpetersäure von 1,317 spezifischem Gewicht, war in der Kälte ohne Einwirkung auf Storesinol. Bei Erwärmung im Wasserbade löste sich das Resinol allmählich unter Entwickelung von Untersalpetersäure. Die Lösung wurde bis zu einem kleinen Rückstande eingedampft und mit Wasser gemischt. Es schied sich ein fester Körper ab. Die Masse wurde öfters mit Wasser ausgekocht und die Lösung filtriert. Letzere blieb stark gelb gefärbt.

Die erhaltene Lösung wurde wieder bis zu einem kleinen Rückstande eingedampft und die Salpetersäure, durch wiederholtes Hinzufügen und Verdampfen von Wasser, entfernt. Die so entstandene gelbe, sehr bitter schmeckende Lösung färbte Wolle stark gelb und gab auch mit Natriumhydroxyd und Cyankalium, Natronlauge und Glukose, sowie mit Natriumhydroxyd und Ammoniumsulfid, die die Pikrinsäure kennzeichnenden Reaktionen.

Weiter gab dieselbe nach Uebersättigung mit Ammon bei Zusatz von Calciumsulfat eine weisse Fällung, welche bei mikroskopischer Untersuchung sich als aus quadr. Oktaëdern von Calciumoxalat zusammengesetzt ergab.

Der Rest, welcher nach dem Auslaugen mit Wasser zurückgeblieben war, wurde in ammoniakhaltendem Wasser gelöst, die dunkelbraune Lösung schied nach Zufügung von verdünnter Schwefelsäure gelbe Flocken aus. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde der Körper mit Wasser in gelben Flocken gefällt. Diese Flocken waren nur wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich. Sie wurden nicht krystallisiert erhalten. Mit metallischem Natrium geglüht konnte mittels der Berlinerblaureaktion Stickstoff nachgewiesen werden.

Storesinol liefert also bei der Nitrifikation mit Salpetersäure Pikrin- und Oxalsäure, sowie einen stickstoffhaltigen Körper.

Bei den Oxydationsversuchen wurde zuerst die Einwirkung von Chromsäure geprüft. Hierbei konnten kleine Krystallblättchen erhalten werden; wahrscheinlich Benzoësäure.

Die Oxydationsversuche mit Natriumperoxyd gaben kein Resultat.

Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat wurden bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemacht. Nur der folgende Versuch blieb nicht ganz resultatlos. 2 g Resinol wurden durch Erhitzen in $^1/_2$%iger Kalilauge gelöst und der auf 65°—70° abgekühlten Flüssigkeit soviel einer 2%igen Lösung von Kaliumpermanganat hinzugesetzt, dass die Farbe während einiger Minuten konstant blieb; dann wurde filtriert, das Filtrat A zum Kochen erhitzt, mit Säure übersättigt und noch heiss filtriert. Der Filterrest wurde mit Wasser ausgewaschen und in verdünnter Kalilauge gelöst. Die Lösung wurde mit Stücken Kaliumhydroxyd versetzt, bis die sich abscheidende Substanz sich nicht mehr vermehrte und dann durch Asbest filtriert.

Die auf dem Asbestfilter zurückgebliebene Masse wurde mit kleinen Quantitäten Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung in schwach angesäuertes Wasser gegossen. Auch das Filtrat wurde mit saurem Wasser gemischt. In beiden Fällen wurden Niederschläge erhalten, welche durch Filtrierung, Lösung in Alkohol und nochmalige Fällung mittels Säure gereinigt und alsdann getrocknet wurden. Die so erhaltenen Körper waren wenig gefärbt. Aus dem in starker Kalilauge unlöslichen Teile wurde Storesinol abgeschieden. In die Kalilösung war ein Stoff mit saurem Charakter übergegangen. Der Schmelzpunkt betrug 199°. 357 mg dieses Körpers verbrauchten in alkoholischer Lösung, bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator, 10,5 cm^3 $^1/_{10}$ N.-Lauge zu Sättigung.

Der Körper schien aber kein einheitlicher zu sein. Er war wenigstens nur teilweise in Aether oder Chloroform löslich. Der in Aether lösliche Teil wurde mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, worin er sehr schwer löslich war. Bei Abkühlung schied sich der gelöste Stoff wieder amorph ab. Auch auf andere Weise konnte derselbe nicht krystallisiert erhalten werden.

Aus dem erstgenannten Filtrate A schieden sich bei Abkühlung feste Teile ab. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende amorphe Masse vorsichtig sublimiert. Es wurde eine geringe Menge farbloser Krystallnadeln erhalten, welche mit kleinen Oeltropfen gemischt waren. Auch bei wiederholten Sublimationen konnten die Krystalle nicht rein erhalten werden. Die Reaktion war sauer. Auf Benzoësäure wurde mit negativem Erfolge reagiert. Dann wurde eine Spur der Krystalle mit wenig Resorcin und Schwefelsäure auf 160° erhitzt. Es wurde eine orangegelbe Schmelze erhalten, welche sich in ammoniakhaltendem Wasser zu einer gelbroten Flüssigkeit mit starker grüner Fluorescenz löste. Es hatte sich also Fluorescein gebildet, welches noch näher durch die Ueberführung in Eosin mittels Natriumhypobromit charakterisiert wurde. Die Krystalle waren o-Phtalsäure.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat waren also o-Phtalsäure und eine in Wasser unlösliche Säure gebildet.

Reduktionsversuche, mit Natriumamalgam und mit Zink in essigsaurer Lösung angestellt, gaben kein befriedigendes Resultat.

Verhalten gegenüber Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Um zu ermitteln ob eines der Sauerstoffatome in Karbonylpruppe im Storesinol vorhanden war, wurde sein Verhalten Hydroxylamin und Phenylhydrazin gegenüber geprüft. Der Erfolg war negativ.

Ermittelung von Meth- und Aethoxylgruppen.

Bei der Erhitzung des Storesinols mit Jodwasserstoffsäure nach der Zeisel'schen Methode wurde kein Jodsilber gebildet, sodass weder eine Meth- noch eine Aethoxylgruppe im Storesinol anwesend ist.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Storesinol. Styrogenin.

Verdünnte Schwefelsäure ist, auch bei Erhitzung im Wasserbade, ohne Einwirkung auf Storesinol.

Wird 5 g Storesinol mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure angerührt und in der von Mylius[1]) für den Petroleumäther-Auszug angegebenen Weise nach Verlauf einiger Minuten mit Wasser ausgekocht, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und schliesslich getrocknet, so erhält man einen harzartigen Körper, welcher nur teilweise in Aether löslich ist. Der in Aether nicht lösliche Teil löst sich in Chloroform und wird mit Aether in Form farbloser zarter Krystallblättchen niedergeschlagen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 13%. Schon die Bereitungsweise der Substanz deutet darauf hin, dass sie identisch ist mit dem Styrogenin (Mylius) oder jedenfalls mit demselben nahe verwandt sein muss. Bei Vergleichung mit diesem Körper, nach der Mylius'schen Methode aus dem Petroleumätherextrakt erhalten, wurde die Identität endgiltig festgestellt.

Als die Einwirkung von Schwefelsäure auf Storesinol von uns noch nicht studiert worden war, wiederholten wir die Versuche von Mylius betreffs der Bildung des Styrogenins. Auch uns gelang, von Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester, Zimmtsäure oder deren Gemenge ausgehend, die Bildung nicht. Mit dem Petroleumätherextrakt gelang die Bereitung aber immer, wenn auch die Ausbeute in der Regel eine geringe war.

Bei der Verseifung des Petroleumätherextrakts erhielten wir aber neben Zimmtsäure und den von der Verseifung der Ester herrührenden Alkoholen, Storesinol, so dass wir auf den Gedanken kamen, dass die Bildung des Styrogenins an diese Substanz gebunden sein müsse, wie auch die oben beschriebene Bereitungsweise bestätigt.

---

[1]) Pharm. Centralhalle 1882, S. 79.

Es gelang nicht die Ausbeute über 13% hinauf zu führen, obwohl verschiedene Versuche mit grösseren und geringeren Mengen Schwefelsäure bei Anwendung verschiedener Temperaturen angestellt wurden. Auch fanden wir, dass bei Verarbeitung von mehr als 5 g Storesinol auf einmal die Styrogeninbildung von Nebenreaktionen begleitet wurde, welche die Ausbeute herabsetzten.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Styrogenin wurde durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt.

Es bildet farblose, schwach polarisierende, geruchlose Krystallblättchen, welche neutrale Reaktion besitzen und in Wasser sowie in Alkalien unlöslich sind. Dieselben sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Phenol, bei normaler Temperatur wenig löslich in Aether, Essigäther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäure-Anhydrid, hingegen in kochendem Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigsäure-Anhydrid ziemlich leicht löslich. Aus letzterer Lösung scheidet sich Styrogenin in der Form von kleinen prismatischen Krystallen ab.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag über 360°.

Die Substanz war frei von Krystallwasser und ergab bei der Elementar-Analyse folgende Resultate:

141 mg lieferten 128 mg H_2O und 403 mg CO_2
154,2 „ „ 137,5 „ „ „ 442 „ „

	van Itallie		Mylius			Berechnet auf
	I.	II.	I.	II.	III.	$C_{26}H_{40}O_8$:
C	77,94	78,19%	77,90	77,70	77,93%	78,0%
H	10,09	9,99 „	10,05	9,96	9,90 „	10,0 „

Bei der Molekular-Gewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergaben:

117 mg Substanz gelöst in 15,034 g Phenol eine Depression von 0° 15′. 179,5 mg Substanz gelöst in 13,85 g Phenol eine Depression von 0° 23′. Hieraus berechnet sich das Molek.-Gewicht zu 392 resp. 404, welches mit der Formel $C_{26}H_{40}O_8$ übereinstimmt (berechnet 400).

In Natronlauge ist Styrogenin nicht löslich, es konnte weder acetyliert noch durch Kaliumpermanganat oxydiert werden. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Permanganat wurde die Farbe der Lösung durchaus nicht geändert.

Styrogenin giebt die folgenden Farbreaktionen:

Reaktion von Hesse: Chloroform farblos, Schwefelsäure anfangs gelblich, doch allmählich in schönes Kirschrot übergehend.

Die Lösung in Schwefelsäure zeigte bei spektroskopischer Untersuchung in mittlerer Schicht ein Absorptionsband von λ 0,550—λ 0,520 μ. Ausserdem wurde eine schwache Absorption in dem blauen Teile des

Spektrums wahrgenommen. Der Anfang dieser Endabsorption lag bei λ 0,465 μ.

Reaktion von **Liebermann**: Erst fuchsinrot, dann kirschrot.

Reaktion von **Schulze**: Violett. Der Rückstand, gelöst in Chloroform, wurde der Reihe nach violett, stahlblau, blaugrün und grün.

In welcher Beziehung das Styrogenin zu dem Storesinol steht, ist noch nicht anzugeben. Bis diese Beziehung genügend aufgeklärt ist, mag der Name Styrogenin beibehalten werden.

Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure.

In eine Lösung von 3 g Storesinol in 50 ccm Chloroform wurde während 2 Tagen trockenes Bromwasserstoffgas geleitet, die Chloroformlösung abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen. Der zurückbleibende Rest wurde durch wiederholte Krystallisation aus einer Mischung von Benzol und Alkohol gereinigt und mit grossem Verluste in farblosen Krystallblättchen erhalten.

Derselbe Körper konnte durch Erhitzen von Storesinol mit 50%iger wässeriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre erhalten werden.

Beim Oeffnen der Röhre wurde Druck beobachtet. Die Reinigung des Körpers geschah auf dieselbe Weise und war wieder mit grossem Verluste verbunden.

Die erhaltenen Krystallblättchen sind schwer in Alkohol und in Aether, leicht in Chloroform löslich. Sie enthalten kein Krystallwasser, werden bei 210° braun und schmelzen bei ungefähr 280°. Sie erwiesen sich als bromfrei.

Bei der Elementar-Analyse wurden folgende Zahlen erhalten: 103 mg ergaben 91,5 mg H_2O und 273 mg CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{23}O_8$:
C	72,3 %	72,1 %
H	9,7 „	9,77 „

Bei der Einwirkung von 50%iger wässeriger Jodwasserstoffsäure wurde unter denselben Bedingungen als bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure mit grossem Verluste eine kleine Menge (ca. 100 mg) jodfreier Substanz erhalten, welche in farblosen Blättchen krystallisierte, die bei ungefähr 280° schmolzen.

Die Substanz ist also sehr wahrscheinlich identisch mit derjenigen, welche mittelst Bromwasserstoffes hergestellt wurde, worauf auch die folgenden Farbenreaktionen hinweisen.

Substanz erhalten durch Einwirkung von:	HBr	HJ
Reaktion von Hesse:		
Chloroformlösung:	Farblos	Farblos
Schwefelsäure:	Fluoresciert gelblich, anfangs farblos, dann durch Gelb in Kirschrot.	Fluoresciert gelblich, anfangs farblos, dann durch Gelb in Kirschrot.
In mittl. Schicht bei spektroskop. Untersuch. ein Absorptionsband von	$\lambda = 0{,}545 - \lambda = 0{,}533\,\mu$	$\lambda = 0{,}545 - \lambda = 0{,}533\,\mu$
Endabsorption anfangend bei	$\lambda = 0{,}465\,\mu$ Keine Tropfenfarbe.	$\lambda = 0{,}465\,\mu$ Keine Tropfenfarbe.
Reaktion von Liebermann:	Kirschrot — Violettrot — Braun.	Kirschrot — Violettrot — Braun.

(Beide Substanzen sind wenig in Essigsäure-Anhydrid löslich, besser nach Hinzufügung von ein wenig Chloroform, die Liebermann'sche Reaktion ist dann auch viel ausgeprägter.)

Reaktion von Schulze:	Violett	Violett
Rückstand gelöst in Chloroform:	Violett — Stahlblau — Blaugrün, Grün.	Violett — Stahlblau — Blaugrün, Grün.

Bei der Reaktion von Hesse wurde bei beiden Substanzen, sowie auch beim Styrogenin einige Male eine Färbung der Chloroformlösung erhalten, die anfangs rot war und durch Violett in Blau überging. Unter welchen Bedingungen die Färbung erhalten werden kann, ist noch nicht aufgeklärt, wahrscheinlich spielt eine kleine Abweichung in dem Wassergehalt der Schwefelsäure hier eine Rolle.

Es möge weiteren Untersuchungen vorbehalten sein die Beziehungen dieser Substanzen zu dem Storesinol endgiltig festzustellen.

Ueber das Vorkommen von Styrol im Styrax.

Wie aus der Einleitung zu diesen Untersuchungen hervorgeht, beschäftigten sich viele frühere Forschungen mit dem Styrol, welches aus dem Styrax durch Destillation mit Wasserdampf erhalten werden kann. Bekanntlich bildet sich Styrol u. a. durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Wasser, so dass die Frage, ob Styrol fertig gebildet im Styrax vorkommt, noch immer eine offene ist. Den folgenden Versuch haben wir zur Lösung dieser Aufgabe angestellt:

Wenn sich Styrol im Styrax befindet, muss es sich in der ätherischen Lösung finden, aus welcher das Harz mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde und in welcher auch die flüssigen Ester gelöst sind.

Wir destillierten von einer Lösung, die bei Verarbeitung eines Kilos Styrax zurückgeblieben war, den Aether und verseiften den Rückstand (ca. 240 g) mit konzentrierter wässeriger Kalilauge. Als die Verseitung nach 48 Stunden in der Kälte nicht beendet war, wurde an dem Rückflusskühler gekocht. Die auf der alkalischen Lösung schwimmende Schicht der flüssigen Ester war jetzt in 5 Stunden verschwunden. Nach Abkühlung der Flüssigkeit wurde dieselbe mit Aether ausgeschüttelt und der Aether aus der ätherischen Lösung durch Destillation entfernt. Es blieb eine gelbe, stark riechende Flüssigkeit zurück, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1. Erst gingen einige Tropfen Aether über, worauf das Thermometer langsam stieg.

2. 90°—105°. Einige cm^3 Wasser, auf welchem eine farblose Flüssigkeit schwamm. Diese wurde mit Wasser geschüttelt, bis dasselbe nichts mehr aufnahm. Im Wasser konnte durch die Aldehyd-Bildung (mit Platinmoor und Chromsäure) und durch die Jodoformreaktion Aethylalkohol (vom Zimmtsäure-Aethylester herrührend) nachgewiesen werden.

Die über dem Wasser stehende Flüssigkeit wurde mittels Calciumchlorid getrocknet. Die stark lichtbrechende trockene Flüssigkeit kochte bei 144°—146°.

Bei der Verbrennung ergaben: 210 mg 709 CO_2 und 149 H_2O.

Gefunden:		Berechnet für C_8H_8:
C	92,08%	92,31%
H	7,88 „	7,69 „

Aus vorstehenden Zahlen folgt genügend die Identität mit Styrol.

3. Dann stieg das Thermometer auf einmal bis 220°. Zwischen 220° und 225° gingen nur wenige Tropfen über, welche nicht näher untersucht wurden. Ein grosser Teil destillierte aber zwischen 232° und 236°. Aus diesem Teile konnte eine Fraktion bei 235° erhalten werden. Dieselbe bildete eine farblose dickflüssige Masse, welche Phenylpropylalkohol enthielt.

4. Jetzt stieg das Thermometer wieder auf 248°. Zwischen 248° und 250° ging der grösste Teil über in Form einer dickflüssigen farblosen Substanz, welche Zimmtalkohol war.

5. In dem Destillationskolben blieb ein wenig einer dunkel gefärbten Substanz zurück, die bei der Abkühlung salbenartig wurde und empyreumatischen Geruch hatte.

Quantitative Bestimmung.

Von eingehenden quantitativen Bestimmungen wurde abgesehen, da es keine zwei Styraxsorten giebt, welche gleiche Zusammensetzung besitzen. Schon die Bereitungsweise bedingt wechselnde Mengen von Wasser, freien Säuren und Unreinigkeiten.

Der Vollständigkeit wegen lasse ich hier einige Zahlen folgen, welche bei einer augenscheinlich guten Handelssorte erhalten wurden:

In Aether unlöslich	2,4 %
Freie Zimmtsäure (aus der Säurezahl berechnet)	23,1
Wasser ca.	14,0
Aromatischer Ester	22,5
Styrol und Vanillin	2,0
Harz	36,0
	100,0

Die Säurezahl dieses Styrax betrug	81,0
Die Verseifungszahl	179,0
Die Esterzahl	98,0
Verseifungszahl des Gemisches von Estern u. Styrol	209,0

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

Gesamt-Zimmtsäure	47,3 %
Freie „	23,1 „
Gebundene „	24,2 %,

von welchen ungefähr die eine Hälfte auf das Harz, die andere auf die aromatischen Ester kommt.

Resultate.

Styrax liquidus besteht aus einem Gemisch von:

Freier Zimmtsäure,
Vanillin,
Styrol,
Styracin,
Zimmtsäure-Aethylester,
Zimmtsäure-Phenylpropylester,
Storesinol, teils frei, teils als Zimmtsäure-Ester.

Storesinol hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_2$.

Von diesem wurden eine Kaliumverbindung und der Monomethyläther bereitet. Auch wurde mittels Schwefelsäure ein Derivat, Styrogenin, von der Formel $C_{26}H_{40}O_8$ erhalten und durch Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff krystallisierte Verbindungen von der Formel $C_{16}H_{26}O_8$.

Schmelzendes Kali zerlegt das Resinol u. a. in Essigsäure und Salicylsäure.

Bei der Zinkstaubdestillation wurden Benzol, Toluol und Phenol erhalten.

Die trockene Destillation lieferte Phenol, Kresol, Benzol, Toluol und (wahrscheinlich) Phenylacetylen.

Brom lieferte bromhaltige amorphe Derivate.

Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche verliefen erfolglos.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin wurden keine stickstoffhaltigen Körper gebildet.

Durch Behandlung mit Salpetersäure trat sowohl Oxydation als Nitrierung ein. Es wurden Pikrin- und Oxalsäure neben einem stickstoffhaltigen Körper erhalten.

Oxydationsversuche ergaben die Bildung von o-Phtalsäure, einer in Wasser unlöslichen Säure und (wahrscheinlich) von Benzoësäure.

Reduktionsversuche blieben ohne Erfolg.

Meth- und Aethoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

43. Ueber den amerikanischen Styrax.

Von A. Tschirch und L. van Itallie.

Liquidambar styraciflua L., ein dem L. orientalis ähnlicher Baum ist in den mittleren und südlichen Union-Staaten von Nord-Amerika, Mexiko und den angrenzenden Staaten Central-Amerikas verbreitet und ist im südlichen China, sowie auf Formosa durch Varietäten vertreten. Auch in Süd-Europa ist er nicht selten kultiviert. Derselbe liefert einen Balsam, welcher mit dem orientalischen Styrax nahe verwandt ist[1]).

Mohr[2]) fand Liquidambar styraciflua (Sweet Gum- oder Amberbaum) im Mhoonsvalley im Staate Mississippi. Die Bäume wurden im August in landesüblicher Weise behufs der Abtötung „gegurtelt“ d. h. einige Fuss über dem Boden in einem 8 Zoll breiten Gürtel vollständig der Rinde beraubt, wobei unter wuchtigen Hieben die Axt ringsum tief in das Splintholz einschneidet. Das Harz entquoll dem Stamme da, wo Rinde und Holz sich berühren allem Anscheine nach dem jüngsten Splintholze allein, in dicken wasserhellen Tropfen, welche allmählich erstarren. Bei der bereits eingetretenen kühleren Jahreszeit fand die Ausschwitzung nur an den wärmeren sonnigen Tagen statt, stockte aber gänzlich bei dem Eintreten frostiger Nächte.

---

[1]) Litteratur: Flückiger, Pharmakognosie S. 136 und Arch. d. Pharm. 3. Reihe, Bd. XX, S. 646. — Americ. Journ. of Pharm. 1874, S. 161 in Auszug: Arch. d. Pharm. 3. Reihe Bd. VI. S. 541. — Americ. Journ. of Pharm. 1885, S. 339. — Pharmacographia S. 246. — Odorographia by. J. C. Sawer 1892, S. 248.

[2]) Pharmazeut. Rundschau 1895, S. 57.

Zufällige Höhlungen in der Rinde sind nicht selten mit Harz angefüllt, allem Anscheine nach dem Splintholze entstammend, denn, den allerdings nur oberflächlichen Untersuchungen nach, finden sich harzabsondernde Gänge und Behälter in der Rinde nicht vor.

Das sorgfältig angesammelte Harz stellt eine feste Masse von weisser Farbe dar, selten durchzogen von bräunlichen oder fahlgelben Flecken oder Streifen. In Konsistenz ist es dem Tolubalsam ähnlich, nur bei gewöhnlicher Temperatur etwas weicher, von muscheligem, matt-glänzendem Bruche, in der Hand erweichend und ziehbar und bei etwa 50° zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit schmelzend.

Ob, wie einige der Landleute behaupten, diese Ausschwitzung des Harzes erst im Verlaufe einer gewissen Zeit nach der Verletzung des Splintholzes erfolgt, ob dieselbe vom Beginne bis zum Schlusse der wärmeren Jahreszeit, und in welcher Periode dieselbe am reichlichsten stattfindet, sind Fragen, welche **Mohr** dahin gestellt lassen musste.

Bäume im letzten Frühjahre in derselben Region gefällt und in vollem Safte, zeigten keine Spur harziger Absonderung und in der frisch abgeschälten Rinde gab sich der balsamische Geruch nur in schwachem Grade kund. Ebensowenig konnte an der im Juli in der Nähe von Mobile eingesammelten Rinde ein solcher bemerkt werden.

Die Redaktion der Rundschau bemerkt hierzu: Nicht nur über die Gewinnungsweise des amerikanischen Styrax (Sweet Gum) sondern auch über dessen Herkunft im hiesigen Drogenmarkt (New-York) gehen die Angaben erheblich auseinander. In der Pharmacographia (1879) wird der Balsam als ein aus natürlichen Spalten oder künstlichen Einschnitten austretendes Produkt angegeben. Von **Maisch** (Nat. Dispensatory und Organ. Mater medic.) wurde der Balsam als spontane Exsudation angenommen.

Nach Angabe der **U. S. Dispensatory** (17. Ausgabe S. 1674) entquillt der Balsam der verwundeten Stammrinde und wird auch durch Auskochen der Zweige erhalten.

Erst die Untersuchungen von **Moeller** und **L. Planchon**, welche bei dem asiatischen Storax schon erwähnt wurden, gaben genügende Klarheit über die Gewinnung und die Bildung des amerikanischen Styrax. Ebenso wie das asiatische Produkt ist auch das Sekret des L. styraciflua pathologischer Natur. Bestätigung fanden diese Untersuchungen durch eine Mitteilung von **Mohr** an **Moeller**[1]). **Mohr** verletzte in Mississippi einige Bäume. Nach Verlauf einer Woche zeigte sich an der wunden Stelle keine Spur einer Absonderung. Nach weiteren drei Wochen fand **Mohr** die Ausschwitzung einer schneeweissen krümeligen weichen Masse von deutlichem Geruch und Geschmack des Balsams in sehr geringer Menge. Die Bildung der Balsamgänge nahm also mehrere Wochen in Anspruch.

---

[1]) Zeitschr. des Allg. öster. Apotheker-Vereins 1896, S. 127.

Der Balsam von L. styraciflua wird nicht in grossen Mengen gesammelt oder dargestellt. Nach Moeller (l. c.) ist derselbe eine grosse Seltenheit, und besitzt ausser dem Museum der Pharmaceutical Society of Great Britain und der Berner pharmakognostischen Sammlung wohl keine europäische Sammlung authentische Proben davon.

Es muss denn auch dahin gestellt werden, ob dasjenige was in Amerika als Sweet Gum verkauft wird, wirklich echter Balsam ist. Die verschiedenen auseinander gehenden Beschreibungen der physikalischen Eigenschaften dieses Sekretes müssen gewiss auf Verfälschungen zurückgeführt werden.

Wegen der Seltenheit des Balsams sind die Angaben über dessen Zusammensetzung nicht zahlreich.

Nach Flückiger[1]) sind die Untersuchungen von Bonastre über den Storax mit amerikanischem Styrax „Baume Copolme du Mississippi“ ausgeführt, wobei nicht weniger als 24 % Styracin und 7 % Oel erhalten wurden. Procter[2]) erwähnt die Abwesenheit der Benzoësäure, welche aber noch in der Odorographia als Bestandteil genannt wird.

Eine Abhandlung von Harrison enthält auch einige chemische Daten. 4 Unzen des Balsames wurden mit einer wässerigen Lösung von Natriumkarbonat so lange destilliert, als noch Oel überging. Auf dem Destillate schwamm etwa eine halbe Drachme farblosen Oels. Der Inhalt der Retorte wurde vom abgeschiedenen Harz abfiltriert. Aus dem Filtrate wurde Zimmtsäure erhalten. Auch wurde Styracin nachgewiesen. Das Destillat wurde für Styrol angesehen. Aus 4 Unzen (1750 Gran) wurden 160 Gran Verunreinigungen (Rindenfragmente u. s. w.) ausgeschieden. Die übrig bleibenden 1590 Gran reiner Balsam lieferten 88 Gran Zimmtsäure, also 5½ %.

Auf Grund dieser Untersuchung schliesst Maisch auf die Identität der beiden Styrax-Sorten.

Endlich hat von Miller[3]), der Anregung Flückiger's Folge leistend, eine Probe Sweet Gum analysiert, welche durch Vermittelung des Herrn Dr. Squibb von Wallace in Statesville Nord-Carolina, in den Besitz Flückiger's gelangt war.

Diese Probe des Balsams stellte eine dunkelbraune, feste, kautschukähnliche Masse dar. von Miller isolierte neben einem rechtsdrehenden Oele, Styrol, Styracin, Zimmtsäure-Phenylpropylester und Storesin. Letzteres hatte eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Storesinen des Balsams von Liquidambar orientalis.

Eigene Untersuchung.

Zu diesen Untersuchungen wurde ein Balsam benutzt, welcher von den Herren Lehn und Fink in New-York bezogen worden war. Zur Vergleichung wurde noch eine kleine Probe herangezogen, welche von Prof. Mohr in Mobile selbst gesammelt und dem einen von uns gütigst übersandt worden war.

---

[1]) Pharmakognosie S. 136.

[2]) Proceedings of the Americ. Pharm. Associat. 1865, S. 160.

[3]) Arch. d. Pharm. 3. Reihe Bd. XX, S. 648.

Als die Untersuchung des aus New-York bezogenen Balsams beendet war, wurden die erhaltenen Ergebnisse im grossen und ganzen an der authentischen Probe aus Mobile bestätigt.

Das aus New-York bezogene Sweet Gum bildete eine halbfeste, schmierige, graue Masse mit weisslichen, krystallisierten Partikelchen, gemischt mit Rinden- und Holzfragmenten.

Der von Prof. Mohr gesammelte Balsam war heller gefärbt und enthielt mehr krystallinische Teile.

Der Geruch der beiden Sorten war dem des asiatischen Styrax ähnlich, nur erinnerte er mehr an den Geruch der Benzoë.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren denen des asiatischen Styrax gleich. Der Balsam löste sich bis auf Rindestücke fast ganz in Aether, Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig und Aceton, zum grössten Teile in Benzol und Chloroform und nur teilweise in Toluol und Petroläther.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise vorgenommen als beim asiatischen Styrax ausführlich angegeben worden ist, sodass für den Modus operandi darauf verwiesen werden kann. Auch wurden im allgemeinen bei den Ausschüttelungen und der Verseifung die gleichen Beobachtungen gemacht.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende.

Freie Säure.

Farblose Krystallblättchen, welche durch Krystallisierung und Sublimation gereinigt, einen Schmelzpunkt von 133° aufwiesen und bei der Erhitzung mit Kaliumpermanganat den Geruch von Benzaldehyd entwickelten.

Bei der Verbrennung gaben 0,180 g Substanz 0,481 g CO_2 und 0,089 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$:
C	72,87 %	72,97 %
H	5,49 „	5,41 „

Die freie Säure war also auch hier Zimmtsäure.

Aldehyde.

Auch hier wurde eine krystallisierte Substanz abgeschieden, welche aber nicht ganz rein zu erhalten war. Dieselbe hatte Vanillingeruch, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Phloroglucin und Salzsäure die Vanillin kennzeichnende Reaktion. Auch mit Pyrogallol und Salzsäure wurde die entsprechende blau-violette Färbung beobachtet.

Der Aldehyd muss also als Vanillin angesehen werden.

Ester.

Die mit verdünnter Sodalösung, konzentrierter Bisulfitlösung und 1 % iger Lauge ausgeschüttelte ätherische Lösung wurde durch Destillation vom Aether befreit. Die zurückbleibenden Ester wurden in der beim gewöhnlichen Styrax beschriebenen Weise in einen festen und einen flüssigen Teil zerlegt. Der feste Teil war hier in einem grösseren Quantum als bei der oben erwähnten Styraxsorte anwesend.

Dieser feste Teil wurde einige Male aus Aetheralkohol umkrystallisiert und bildete nach dem Trocknen im Exsiccator rein weisse, geruchlose, nadelförmige Krystalle, welche bei 44° schmolzen.

Bei der Verbrennung gaben 0,132 g Substanz 0,395 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7CO_2 \cdot C_9H_9$:
C	81,6 %	81,8 %
H	6,15 „	6,06 „

Bei der Verseifung wurde die Substanz in Zimmtsäure (Schmelzpunkt 133°) und Zimmtalkohol getrennt, wodurch die Identität mit Styracin bewiesen ist.

Der Zimmtalkohol wurde durch Ausschütteln mit Aether isoliert und durch den Siedepunkt (250°) identifiziert.

Als sich aus dem flüssigen Teile der Ester keine Krystalle mehr absetzten, wurde derselbe mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt nur Spuren einer flüchtigen Substanz. Letztere wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether liess nach der Verdunstung aber so wenig zurück, dass von einer näheren Untersuchung abgesehen werden musste. Wenn im Sweet Gum Zimmtsäure-Aethylester anwesend ist, so steht er der Menge nach sehr zurück gegen die an und für sich schon geringe Quantität, welche sich im asiatischen Styrax befindet.

Der Ester, welcher in der Retorte mit Wasser gemischt zurückgeblieben war, wurde gesammelt und getrocknet. Er stellte eine gelbbraune, dickflüssige, angenehm riechende Masse dar, welche bei Verseifung Zimmtsäure und Phenylpropylalkohol lieferte. Die Zimmtsäure wurde an ihrem Schmelzpunkte (133°) und dem Verhalten Permanganat gegenüber erkannt. Den Phenylpropylalkohol schüttelten wir mit Aether aus, verdampften den Aether und bestimmten den Siedepunkt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Der grösste Teil derselben ging zwischen 234° und 237° über.

Die Anwesenheit des Zimmtsäure-Phenylpropylalkohols ist hiermit festgestellt.

Harzester.

Aus der Ausschüttelung mit 1 %iger Lauge wurde das Harz mit Salzsäure gefällt, durch Erhitzung zusammengeschmolzen und durch wiederholte Waschungen mit heissem Wasser von der anhaftenden Säure befreit. Aus diesem Wasser konnte wieder Zimmtsäure (identifiziert durch den Schmelzpunkt und die Permanganatreaktion) gesammelt werden.

Die Verseifung des Harzes, ausgeführt in der beim orientalischen Styrax beschriebenen Weise, nahm verschiedene Tage in Anspruch. Bei fortschreitender Verseifung, mit welcher die Abscheidung der Natronverbindung des Resinols Hand in Hand ging, nahm die alkalische Flüssigkeit auch hier eine dunkele Farbe an, welche bei Zusatz von Säuren verschwand.

Die Verseifung wurde auch hier als beendet betrachtet, als das mit Säure abgeschiedene Resinol, in Kalilauge gelöst, die Permanganatreaktion nicht mehr gab.

Aus den verschiedenen Laugen wurde die gebundene Säure mittels Salzsäure, aus der Resinol-Natronverbindung das Resinol abgeschieden, welches wir vorläufig mit dem Namen Styresinol belegen wollen.

a) Die gebundene Säure.

Die harzesterbildende Säure wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und schliesslich sublimiert.

Sie bildete farblose Krystallblättchen, welche bei 133° schmolzen und mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd lieferten.

Bei der Elementar-Analyse lieferten 0,160 g Säure 0,427 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_8O_2$:
C	72,77%	72,97%
H	5,5 „	5,41 „

Die esterbildende Säure war also Zimmtsäure.

Der Harzalkohol (Styresinol).

Es konnte nur ein Alkohol erhalten werden. Auch hier war kein Tannol anwesend. Der Beweis wurde in gleicher Weise erbracht wie bei dem orientalischen Storax.

Das erhaltene Styresinol hatte dieselben Eigenschaften wie das Storesinol. Es bildet ein weisses geruchloses Pulver, das aus den verschiedensten Flüssigkeiten (man vergleiche Storesinol) nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Lösungsverhältnisse lagen ähnlich wie beim Storesinol. Der Schmelzpunkt wurde bei 161—162° gefunden.

Das Resinol war N- und S-frei und lieferte beim Verbrennen keine Asche.

Bei der Elementar-Analyse (Verbrennungen mit CuO im Sauerstoffstrome) erhielten wir folgende Zahlen:

I.	0,160	g gaben	0,450	g CO_2	und	0,149	g H_2O.
II.	0,1575	„ „	0,445	„ „	„	0,146	„ „
III.	0,141	„ „	0,3975	„ „	„	0,131	„ „

	Es wurden also gefunden:				Berechnet für
	I:	II.	III.	Im Mittel:	$C_8H_{18}O$:
C	76,70%	77,00%	76,88%	76,86%	76,8%
H	10,34 „	10,29 „	10,32 „	10,32 „	10,4 „

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode waren:

0,45675 g Substanz gaben, gelöst in 33,12 g Phenol, eine Depression von $0^0 45'$.

0,85775 g Substanz gaben, gelöst in 33,12 g Phenol, eine Depression von $0^0 81'$.

Die Zahlen entsprechen den Molekulargewichten 233 und 243. Die Formel $C_8H_{18}O$ muss also verdoppelt werden, sodass die Zusammensetzung des Styresinols durch die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ (= 250) angegeben wird.

Styresinol ist daher isomer mit Benzoresinol und mit Storesinol.

Die Lösung des Styresinols in konzentrierter Schwefelsäure ist rot mit grüner Fluorescenz. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigt sie dasselbe Verhalten wie die entsprechende Storesinollösung, nur dehnt sich das Absorptionsband von $\lambda = 0{,}520 - \lambda = 0{,}550\,\mu$ aus. Da die Konzentrationen aber nicht ganz genau hergestellt wurden, liegt die Abweichung vielleicht daran, und wird das Absorptionsband beider Lösungen wohl ziemlich gleich sein.

Bei der Liebermann'schen Cholestolreaktion geht die anfangs rote Farbe in Kirschrot-Violett und Hellgrün über. Bei der Salkowski-Hesse'schen Reaktion färbt Styresinol die Schwefelsäure erst gelb, dann blutrot mit grüner Fluorescenz; das Chloroform wird kirschrot, die Tropfenfärbung bei Verdunstung der Chloroformlösung ist erst undeutlich blau, dann gelbbraun. — Bei der Reaktion mit Salpetersäure (nach Schulze) ist der Rückstand gelb-bräunlich, dessen Lösung in Ammoniak gelb-rot. — Bei der Eisenchloridprobe sind die ungelösten Partikelchen erst rot-violett, dann rein violett. Bei der Verdunstung ihrer Lösung wurden Violett-Stahlblau und schmutzig Grün beobachtet.

Auch Styresinol ist optisch aktiv und zwar dreht es die Polarisations-Ebene nach rechts.

In spirituöser Lösung wurde beobachtet bei:

$$t = 14^0.\ C = 2{,}5\%,\ l = 100\text{ mm},\ \alpha = +\ 1^0 18',$$

$$\text{also } \alpha_D = + \frac{100 \times 1{,}3}{1 \times 2{,}5} = +\ 52^0.$$

Die mit dem Styresinol vorgenommenen Versuche behufs Ermittelung der Konstitution dieses Körpers hatten den gleichen Verlauf als die, welche mit Storesinol angestellt worden waren.

Das erhaltene Styresinolkalium krystallisiert in feinen weissen Nadeln. Die Kalibestimmungen gaben sehr auseinander gehende Zahlen.

Bei der Kalischmelze wurde das Resinol langsam angegriffen. Auch hier wurden Essigsäure und Salicylsäure durch die bei Storesinol angegebenen Reaktionen angezeigt.

Die trockne Destillation lieferte eine rot-braune Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz. Nachdem die Phenole durch Natronlauge isoliert und durch nachherige Uebersättigung mit Salzsäure aus der Lösung frei gemacht worden waren, wurden dieselben mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung durch Destillation vom Aether befreit und der Rest in den Exsiccator gestellt.

Es wurde eine braune nach Phenol riechende dicke Flüssigkeit erhalten, in welcher einige kleine Krystalle wahrgenommen wurden. Die Untersuchung dieser Masse (man vergleiche den betreffenden Teil beim Storesinol) brachte den Beweis für die Anwesenheit von Phenol und Kresol.

Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden nach Digestion mit metallischem Natrium fraktioniert destilliert. Bei der Untersuchung der einzelnen Fraktionen wurden Benzol und Toluol ermittelt.

Bromierungsversuche lieferten zwar bromhaltige Produkte, doch konnten dieselben nicht krystallisiert erhalten werden.

Methoxylgruppen konnten mit der Zeisel'schen Probe, Aldehyd- und Ketongruppen mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden.

Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche verliefen resultatlos.

Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure lieferte neben Oxal- und Salpetersäure Nitroverbindungen.

Bei der Oxydation mit 2% Kaliumpermanganatlösung, welche in der schon beim Storesinol ausführlich beschriebenen Weise vorgenommen wurde, fanden wir neben unverändertem Styresinol, o-Phtalsäure und eine in Wasser unlösliche Säure. Letztere löst sich leicht in Kalilauge und schmilzt bei 188—190°. 100 mg dieser Säure brauchen 4 cm^3 N.-Lauge zur Sättigung. Ob hier ein einheitlicher Körper vorliegt, muss, da die Substanz nicht krystallisiert erhalten wurde, dahingestellt bleiben.

Reduktionsversuche mit Zink in essigsaurer Lösung und mit Natriumamalgam hatten keinen Erfolg.

Die Einwirkung von Schwefelsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure lieferte mit den bei Storesinol angegebenen Körpern ähnliche Produkte, welche sowohl in Krystallform, als auch im Schmelzpunkt, Farbenreaktionen und deren spektroskopischen Eigenschaften übereinstimmten.

Der Nachweis des Styrols gelang in gleicher Weise als bei dem asiatischen Styrax. Die Menge des aus dem Estergemisch abgeschiedenen Styrols war aber bei dem amerikanischen Styrax geringer. Der Siedepunkt lag auch hier zwischen 144—146°.

Quantitative Bestimmung.

Zu den quantitativen Bestimmungen benutzten wir einen Teil des Sweet Gums, welcher von Prof. Mohr in Mobile gesammelt worden war.

Es wurden gefunden:

In Aether unlöslich	3,12
Freie Zimmtsäure (aus der Säurezahl berechnet)	23,4
Aromatische Ester	ca. 24,8
Styrol und Vanillin	2,0
Harz	45,0

Die Säurezahl dieses Balsams betrug	89,3
Die Verseifungszahl betrug	192,7
Die Esterzahl	103,4
Verseifungszahl des Gemisches von aromatischen Estern und Styrol	205,1

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

Gesamt-Zimmtsäure	50,93 %
Freie Zimmtsäure	23,40 „
Gebundene Zimmtsäure	27,53 %.

Von dieser in Form aromatischer Ester gebunden ca. 14,5 %.

Resultate.

Die Untersuchung des Sekretes von Liquidambar styraciflua bestätigt zum Teil die Ergebnisse, welche von Miller bei seiner Untersuchung erhalten hat.

Wir fanden: Freie Zimmtsäure, Vanillin, Styrol, Styracin, Zimmtsäure-Phenylpropylester, Styresinol, teilweise frei, teilweise als Zimmtsäure-Ester.

Styresinol schliesst sich in fast allen Eigenschaften dem Storesinol an. Es hat dieselbe Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_2$, denselben Schmelzpunkt (161—162°) und verhielt sich bei den verschiedenen angestellten Versuchen ganz wie das Storesinol. Wir würden beide Körper als identisch betrachten, wenn nicht das spezifische Drehungsvermögen (+ 13° 30′ und + 52°) so bedeutend auseinander lief. Vorläufig ist es ratsamer, beide Körper für isomere Verbindungen anzusehen. Erst dann, wenn eine spätere Untersuchung, welche vom krystallisierten Resinole ausgeht, die erhaltenen Resultate bestätigt hat, kann endgültig die Beziehung der beiden Resinole zu einander festgestellt werden.

Die Abweichungen zwischen dem orientalischen und dem amerikanischen Styrax sind, abgesehen noch von der möglichen Identität der beiden Resinole, nur gering. Die kleine Menge Zimmtsäure-Aethylester, welche wir im orientalischen Styrax fanden und die in dem uns zur Verfügung stehenden amerikanischen Styrax fehlte, macht den Hauptunterschied aus. Die verschiedene Gewinnungsart der beiden Sekrete dürfte zum grössten Teile die kleinen Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften erklären.

Anhang.

Rassamalaharz.

Mit vorstehendem Namen wird in vorliegender Notiz das Harz von *Altingia excelsa* Noronha bezeichnet.

Wir müssen diese kurze Bemerkung vorausschicken, da, wie Vorderman¹) mitteilt, in den Molucken verschiedenen Produkten der Namen Rassamala gegeben wird.

Geht man der Geschichte der *Altingia excelsa* Noronha (welche früher mit dem Namen Liquidambar altingiana Bl. bezeichnet wurde) nach, dann ist man erstaunt, nicht allein über die Leichtfertigkeit mit welcher der eine Autor dem anderen nachgeschrieben hat, sondern auch über die falschen Thatsachen, welche bis in die letzten Jahrzehnte über Rassamala mitgeteilt worden sind. Wir haben uns bemüht, die ursprünglichen Verfasser nachzulesen und wollen jetzt, kurz und in chronologischer Folge über diese Litteratur berichten:

Rumphius²) beschreibt unter dem Namen „Lignum Papuanum" (Caja Rasamala) das Holz eines Baumes, welchen er niemals gesehen hatte und sagt bei dieser Beschreibung: Videtur haec arbor eadem esse, quae in Thesaur. Zeyl. pag. 28 vocatur Arbor Kaekuriaghaha odorata, ex qua fluit Gummi Elemi, Herm. Mus. Zeyl. pag. 52 de qua reliqua vide in Thes. Zeyl. l. c.

Blume³) erklärte das Lignum Papuanum für synonym mit dem Holze von Liquidambar altingiana und auch Hasskarl⁴) identifiziert Rasmala

---

¹) Teysmannia V, 1894, S. 108.

²) Herbarium Amboinense II, 57.

³) Rumphia.

⁴) Aanteekeningen over het nut door de bewoners van Java aan eenige planten van dat eiland toegeschreven. 1845, S. 105, No. 773.

oder Rosmala mit L. altingiana. (Das javanische Rasamala heisst im arabischen Rasemmalla, in Cochin-China Rosa-malla, in der Sprache der Papua's Roessimal [1]).

Inzwischen hatte Noronha, ein spanischer Forschungsreisender und Botanikus von der superben (voortreffelyke) Altingia [2]) eine Beschreibung gegeben und es lohnt sich derelben einige Stellen zu entnehmen. Im Vorberichte zu dem fünften Teile der Verhandlungen schreibt der Vorstand der Gesellschaft, dass in diesem Bande angetroffen wird: „De beschryving van eene plant, in de Maleische taal genoemd Rasamala, doch in de kruidkunde bekend on der naam van Styrax.“ [3])

Naronha überschreibt seinen Bericht: Altingia excelsa Malaice et Javanice Rasamala. Lignum Papuanum Rumphii.

Der Beschreibung sind nur die Teile entnommen, welche bemerkenswert erscheinen.

„Radices sunt crassissimae, terram profunde fodientes, cortice crasso, aromatico, rubro tectae, odorem gratissimum styracinum spirante. Substantia interior radicum fragantior evadit, odore quasi ex Narcisso et Benzoino mixto praedita.

Oleum affluens censistentiam mellis et colorem primum habet, postea vero fissuris corticis congrumatum parum albescit, translucididumque apparet cristalli ad instar, guttae praesertim, quae scobem non tangunt.

Omem fere trunci longitudinem varia occupant solypodia et epidendra laetissime viridia, parasitarum modo,“ etc.

Ruft der Styraxgeruch, welchen Noronha den Wurzeln zuschreibt, schon einigen Zweifel wach, ob genannter Autor wohl gut beobachtet hat, seine Mitteilung betreffs der grünen Baumfarne steht ganz in Widerspruch mit den Aussagen Junghuhn's.

Dieser Forscher, welcher sich in eingehender Weise mit dem Rasamala-Baum, (L. altingiana), „de vorst dezer (scil. Javaansche) wouden“ beschäftigt hat, schreibt [4]) „Aan de Rasamalastammen daarentegen hecht zich slechts zelden eene parasietplant. Eene gladde heldergrys gekleurde bast omschorst den slank gegroeiden stam“ [5]). Dieses in Gegensatz zu den übrigen Bäumen, welche mit einer grossen Anzahl Lianen, Farnen und anderen Epiphyten bedeckt sind.

Die Beschreibung von Noronha wieder aufnehmend, finden wir erst die Widmung an den General-Gouverneur A. W. Alting und dann: Malaici et Javani hanc arborem univoce Rasamala vocant.

---

[1]) Miquel, Flora Indiae Batavae I, S. 836.

[2]) Verhandelingen van het Bataviaasch genootschap van Kunsten en Wetenschappen V, 1827, S. 41.

[3]) Die Beschreibung einer Pflanze, in der malaischen Sprache genannt Rasamala, doch in der Botanik unter dem Namen Styrax bekannt.

[4]) Java, deszelfs gedaante, bekleeding inwendige structur Amsterdam 1850, I, S. 442.

[5]) An den Rasamalastämmen setzt sich nur selten eine Parasitenpflanze fest. Eine hellgrau gefärbte Rinde bekleidet den schlank gewachsenen Stamm.

Rumphius in suo Herbario Amboinensi de ligno Papuano, Caju Rasamala, commemorationem facit, sed descriptionem et figuram arboris nullo modo exhibit, quia eam nunquam vidit Rumphius etiam addit, nullam resinam ex hac arbore fluere, lignumque nullum fere odorem. Credo potius, clarissimum hunc virum deceptum fuisse et relationibus fallacibus praestitisse fidem.

Ferner, die Abhandlung des Londonschen Apothekers Petiver in Act. Philosoph. Reg. Societ. Londinensis No. 313 erwähnend, schreibt Noronha wörtlich: Hodie dicere audeo, oculis meis fidem praestans, Styracem liquidum officinarum ex vera arbore Rasamala fluere, ab Arabibus Raseinmalla legitime dicta, a Papuanis Russimal a Persianis Miha et a Cochinchinesibus Roza-malla.

Omnes huius partes arboris excisae succum lachrymosum resinosum fundunt odoratissimum, qui est verus Styrax liquidus officinarum, ab Arabibus depuratus et defaecatus, atque ex Moka et Jsaphan in Europam allatus.

Wer nur einmal das Rasamalaholz in Händen gehabt hat, bemerkt sofort, dass Noronha's Angaben durchaus nicht zutreffend sind und wenn der leider zu früh gestorbene Boerlage, der sich um die Javanische Flora höchst verdienst gemacht hat, nicht schon das Geschlecht Altingia von dem Geschlechte Liquidambar getrennt hätte, so würden allein schon phytochemische Gründe diese Trennung befürworten; so gross ist der Unterschied zwischen dem Styrax und dem Rasamalaharz.

Junghuhn[1]) beschreibt Rasamala als ein wohlriechendes, feines Harz, von den Sudanesen Kandai genannt, welches aus der Borke mit Honigkonsistenz fliesst, an der Luft bald fest wird und die Spalten der Borke füllt; in alten Bäumen, in Hohlräumen und Oeffnungen wird das Harz in grossen Massen unregelmässiger Form angetroffen. Derartige Harzmassen finden sich nur in den oberen Teilen des Stammes und können erst durch Fällung des Baumes erhalten werden. Die Javaner gebrauchen das Harz als Benzoë.

Wenn es noch nötig wäre, Noronha's Angaben richtig zu stellen, so könnte auf eine Mitteilung von de Vrij an Wiggers hingewiesen werden[2]). Ersterer hatte Wiggers versichert, dass es ihm nicht gelungen sei, aus den stattlichen Stämmen des L. Altingiana einen Balsam zu gewinnen, und dass es ein Irrtum wäre, davon einen in früheren Zeiten vorkommenden orientalischen Styrax abzuleiten. Dagegen hatte de Vrij daraus ein gelbliches Hartharz gewonnen. Im Jahresbericht f. 1866 kommt Wiggers noch kurz auf diese Sache zurück, ohne neues Material über Rasamala beizubringen.

Eine Untersuchung durch de Vrij an dem von ihm gesammelten Harze scheint nicht stattgefunden zu haben; wenigstens findet sich dieselbe nirgendwo erwähnt.

---

[1]) l. c. S. 443, 444.

[2]) Canstatt's Jahresbericht 1865, S. 26.

Möller[1]) dagegen hat das Rasamalaholz von **de Vrij** in Händen gehabt und auch eine mikroskopische Untersuchung an einem jungen Zweige von Altingia excelsa angestellt. Das von **de Vrij** gesammelte Harz bestand aus flachen, eckigen, hellgelben, bernsteinartigen, durchsichtigen Stücken. Dieselben sind sehr spröde, im Bruche glasglänzend, an der Oberfläche matt, geruch- und geschmacklos. In Wasser löst sich bloss der matte Beschlag der Oberfläche, in Alkohollösung bleibt nur ein kleiner Rückstand, welcher aus sehr destruierten Pflanzenresten besteht. Schmelzpunkt 94° C.

Eine zweite Probe, welche von **Zollinger** herrührte, hatte den Schmelzpunkt 99° C. und war von brauner, stellenweise schwarzer Farbe. Die Einschlüsse des Harzes erwiesen sich als Fragmente verschiedener Pflanzen und deutlich kennbare Insektenreste.

Kehren wir jetzt zu der Abhandlung von **Vorderman** zurück, dann finden wir, dass in der Javanischen Medizin mit dem Namen Rasamala zwei heterogene Substanzen bezeichnet werden.

Wenn **Getah** Rasamala genannt wird, versteht man darunter Styrax liquidus und niemals das Harz von Altingia excelsa. Dieses Harz ist nach **Vorderman** sehr selten, wird öfters (nicht immer) in alten Kimalabäumen (Namen, welchen die Sundanesen dem Altingia excelsa geben) angetroffen und, mit Tabak gemischt, geraucht, oder als wohlriechendes Harz verbrannt.

Die zweite Form, unter welcher das Rasamala der Doekoens (Javanische Medizinfrauen) bekannt ist, ist eine wohlriechende Holzart, welche nach **Teysmann** von Canarium microcarpum Wlld. stammt.

Von **van den Burg**[2]) wird der Styrax liquidus noch irrtümlich von Altingia excelsa abgeleitet.

Schliesslich möchten wir noch erwähnen, dass nach **Miquel**[3]) Altingia excelsa in den Berggegenden des Sunda-Archipels gefunden wird, vornehmlich im westlichen Teile Javas, auf Neu-Guinea und einigen Inseln des roten Meeres, in Cochin-China und Vorder-Indien.

Eigene Untersuchung.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, haben wir nur einige vorläufige Untersuchungen mit dem Rasamalaharze angestellt, um sein gegenüber dem Styrax ganz abweichendes Verhalten klar zu legen. Es liegt aber in unserer Absicht, die Untersuchung später fortzusetzen.

Für die Untersuchungen verfügten wir über 3 Sorten Rasamalaharz. Zwei dieser Sorten verdanken wir dem Direktor des botanischen Gartens in Buitenzorg, Herrn Prof. Dr. **Melch. Treub**, während der Direktor der Gouvernements Kina-Plantage in Lembang, Herr **P. van Leersum**, uns eine grössere Menge freundlichst überliess.

---

[1]) Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Vereins XII, S. 593; Jahresbericht 1874, S. 70.

[2]) De Geneesheer in Nederlandsch-Indië.

[3]) l. c.

Zwei dieser Rasamalasorten waren identisch, dieselben waren zusammengesetzt aus lose aneinanderhaftenden, schwach bestäubten Stücken, welche hell gelb gefärbt und im Bruche glasglänzend sind. Beim Kauen zerfallen sie zu Pulver. Beide Sorten, welche mit dem Namen Rasamala bodas (weiss) bezeichnet waren, stammen von einem Alting-Baum mit weissem Holze. Die andere Sorte bestand aus einem Konglomerat aneinanderklebender brauner Harzstücke. Sie trägt den Namen R. beureum (rot) und stammt von einem Baume mit rotem Holze. Wie Herr Dr. Greshoff mitteilt, sind beide Bäume identisch mit Altingia excelsa.

Der Geruch der beiden Sorten ist sehr aromatisch und erinnert an den Geruch von Zimmt, Pfeffer und Terpentin. Bei Rasamala beureum ist der Zimmtgeruch sehr stark.

Wir benutzten nur die gelbe Sorte (Rasamala bodas) für die Untersuchung. Der Schmelzpunkt wurde bei diversen Stücken verschieden gefunden (65°—80°) und ist derselbe wohl abhängig von der Menge des anwesenden ätherischen Oeles. Das Harz bildete in geschmolzenem Zustande eine klare hellgelbe Flüssigkeit.

Um einige Anhaltspunkte betreffs der Löslichkeitsverhältnisse zu erhalten, wurde die Löslichkeit in folgenden Substanzen geprüft:

Alkohol	zum Teile löslich,
Methylalkohol . . .	„ „ „
Schwefelkohlenstoff .	„ „ „
Eisessig	„ „ „
Aether	zum grössten Teile löslich,
Essigäther	„ „ „ „
Chloroform	„ „ „ „
Benzol	„ „ „ „
Natronlauge	wenig löslich,
Aceton	„ „ .

Bei der Lösung in Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol blieben gummiartige gequollene Massen zurück, welche nicht in Wasser löslich waren.

Die Löslichkeit wurde auch einigermafsen quantitativ ermittelt: 20 g pulverisiertes Harz wurden hintereinander während jeweils 8 Tagen mit Petroläther, Aether, Alkohol und Wasser kalt extrahiert. Bei dieser Extraktion wurden aufgenommen:

Von Petroläther . .	14,62 %
„ Aether	67,07 „
„ Alkohol	1,50 „
„ Wasser	0,30 „
Rückstand	16,51 „
	100,00 %.

Der Rückstand war zusammengesetzt aus der schon erwähnten gummiartigen Substanz und hatte einen Aschengehalt von 0,54 %.

Der in Petroläther lösliche Teil blieb firnissartig zurück und hatte in hohem Maſse den Geruch des Harzes.

Die Lösung in Alkohol enthält Gerbsäure.

Bei der Destillation mit Wasser wurde ein Destillat erhalten, das nur ganz wenig Oel enthielt. Die Reaktion des Destillates war sauer.

500 g Harz wurde so viel wie möglich in Aether gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde in der üblichen Weise mit $^1/_{1000}$-Sodalösung, konzentrierter Bisulfitlauge und $^1/_{100}$-Natronlauge ausgeschüttelt.

Aus der Lösung in Aether wurden nur einige Centigramm farbloser Krystalle erhalten, welche das Licht stark polarisierten und mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd-Geruch entwickelten. Sie können also vorläufig als Zimmtsäure betrachtet werden.

Aus der Bisulfitlösung wurden einige Tropfen Aldehyd mit deutlichem Benz- und Zimmtaldehyd-Geruch erhalten.

Bei Oxydation (nach Behrends [1]) auf dem Objektträger mit Chromsäure und Schwefelsäure, wurde Benzoësäure erhalten.

Wir versuchten beide Aldehyde durch Destillation zu trennen, was indessen nicht gelang. Zwar hatte das erste Destillat ausschliesslich Benzaldehyd-Geruch, doch besass das damit bereitete Phenylhydrazon braune Farbe, so dass von einer Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden musste.

Ein anderer Teil des Aldehydgemisches wurde einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, um den leichter lösliche Benzaldehyd zu entfernen. Die Lösung gab wieder ein braun gefärbtes Hydrazon. Der in Wasser nicht gelöste Teil wurde benutzt, um Zimmtaldehyd auch auf andere Weise als durch den Geruch nachzuweisen, und zwar durch die Bildung der Oxydationsprodukte, Benzoësäure und Essigsäure, von welchen (wegen der Anwesenheit des Benzaldehyds) allein letztere Bedeutung hat.

Der Rückstand wurde mit Chromsäure und Schwefelsäure [2]) destilliert und das Destillat in Natriumkarbonat aufgefangen. Die Lösung wurde eingedampft und im Rückstande die Essigsäure sowohl mittels der Kakodylreaktion als auch durch die Bildung von Natriumuranylacetat nachgewiesen.

Die ätherische Lösung zeigte bei der Ausschüttelung mit 1%iger Natronlauge grosse Neigung zum Gelatinieren. Es gelang nicht, die Lösung ganz von Harz zu befreien. Aromatische Ester sind sehr wahrscheinlich nicht anwesend. Der Rest der ätherischen Lösung hinterliess eine ziemlich grosse Menge Harz.

---

[1]) Behrends, Anleit. zur mikrochem. Analyse. Organ. Teil, S. 59.

[2]) Behrends, l. c. S. 61.

Da eine Trennung der verschiedenen Harzsubstanzen in der angegebenen Weise nicht gelungen war, haben wir noch den folgenden Versuch angestellt:

100 g Rasamalaharz wurden mit Alkohol extrahiert und das flüssige Extrakt in Wasser ausgegossen. Die abgeschiedene Harz-Substanz wurde gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (1 g dieses Harzes, das schwach sauer reagierte, verbrauchte zur Sättigung 1,7 $^{n}/_{2}$-KOH, zur Verseifung 1,8 $^{n}/_{2}$-KOH. Es sind also keine Ester anwesend). Das Harz gab, in Chloroform und in Essigsäure-Anhydrid gelöst mit Schwefelsäure Cholestol-Reaktionen.

Das von dem Harze getrennte Wasser reagierte sauer und enthielt wieder ein wenig Zimmtsäure. Das Wasser hatte einen bitteren Geschmack, vielleicht von einem Bitterstoffe herrührend.

Das mit Alkohol extrahierte Harz wurde mit Aether erschöpft nnd das Extrakt in sauren Alkohol ausgegossen. Es entstand ein kautschukartig zusammenfliessender farbloser Niederschlag, welcher an der Luft getrocknet wurde.

Das mit Aether erschöpfte Harz liess die mehrmals genannte gummiartige Substanz zurück.

Mit starker Salzsäure gekocht ging diese Substanz langsam in Lösung. Mit Salzsäure und Phloroglucin gekocht entstand die den Pentosen eigene kirschrote Färbung. Es ist beabsichtigt, auch das Studium dieses Pentosanes fortzusetzen.

Bis jetzt hat die Untersuchung des Rasamalaharzes mit Sicherheit nur die Anwesenheit von Zimmtsäure, Benzaldehyd und Zimmtaldehyd ergeben.

Das Mitgeteilte ist aber ausreichend, um den grossen Unterschied zwischen Styrax und Rasamalaharz klar zu machen, welcher besteht, trotzdem beide von botanisch nahe verwandten Gattungen stammen. Oder sollte auch hier die verschiedene Gewinnungsart den Unterschied bedingen? Vielleicht liefert Rasamala bei gleicher Behandlung wie sie der Styraxbaum erfährt, auch ein styraxähnliches Produkt. Das wäre durch Versuche in Java zu prüfen, wo sich der Baum an leicht zugänglichen Stellen in den Preanger-Regentschaften findet[1]).

---

[1]) Vergl. Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

44. Ueber die Harze der Copaivabalsame.

Von Eduard Keto.

A. Maracaibo-Copaivabalsam.

Zur Untersuchung gelangten zwei Proben, eine verbürgt echte Sorte von der Firma Gehe & Cie. in Dresden und ein Bodensatz von der Firma Carl Haaf in Bern.

Die von der Firma Gehe & Cie. gelieferte Probe war ganz klar, ziemlich dickflüssig und besass eine braungelbe Farbe mit schwach grüner Fluorescenz. Der Geruch war typisch aromatisch, der Geschmack bitterlich und kratzend. Das spez. Gew. betrug 0,999, die Säurezahl 85,4, die Esterzahl 6,7 (beides Mittelzahlen von mehreren Bestimmungen), die Jodzahl 159,2. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol liess sich der Balsam in allen Verhältnissen klar mischen, ebenso mit Aether in nicht allzu grossem Ueberschusse (1 Vol. Balsam, 19 Vol. Aether). Bis zu 2 Vol. Petroläther gaben auch eine klare Lösung, fügte man mehr hinzu, so entstand eine gelbliche, flockige Fällung. Eine Mischung mit dem gleichen Volumen Alkohol absol. war trübe und setzte nach einigem Stehen weissliche Flocken ab, die beim vermehrten Zusatze von Alkohol sich nicht lösten. Aehnlich verhielt sich der Balsam zu 95 % Alkohol, Aceton und Eisessig. Mit dem Flückiger'schen Reagens entstand keine Rotfärbung.

Um stark wirkende Chemikalien, welche die zu untersuchenden Körper angreifen und verändern konnten, zu vermeiden, schlugen wir verschiedene Wege ein, um durch möglichst indifferente Mittel eine Trennung der verschiedenen Bestandteile herbeizuführen. Alle diese Versuche gaben jedoch keine annehmbaren Resultate und es wurde bald klar, dass man auf diesem Wege nicht zum Ziele kommen konnte.

Petroläther, im Ueberschuss hinzugefügt, verursachte zwar in allen Proben eine braune, flockige Fällung, diese war aber stets so gering, dass damit nichts anzufangen war. Hier machte sich schon eine sehr unangenehme Eigenschaft dieser Harzsubstanzen bemerkbar, die diese Harzuntersuchungen ungemein erschwert. Eine in einem gewissen Lösungsmittel an und für sich ganz unlösliche Substanz kann, wenn fremde Harzsubstanzen zugegen sind, teilweise oder sogar vollkommen löslich werden.

Alle in Arbeit genommenen Proben gaben nach den bei den Fett- und Harzuntersuchungen üblichen Methoden behandelt, sowohl Säure- als Esterzahlen. Es war folglich anzunehmen, dass man mit Alkalien eine Trennung erreichen konnte. Die Gefahr lag aber nahe, dass möglicherweise vorhandene esterartige Verbindungen dabei verseift würden. Um dieses zu vermeiden, wurden Versuche mit äusserst schwacher, ½%iger Sodalösung gemacht. Die ätherische Lösung des Balsams wurde mit der Sodalösung geschüttelt, und, nachdem die gebildeten Schichten sich geklärt hatten, die Soda-Harzseifenlösung abgetrennt. Die aus dieser Lösung mit Salzsäure ausgefällten Harzsäuren gaben aber stets Esterzahlen, obwohl im Verhältnis zu den Säurezahlen niedrigere als der Rohbalsam selbst. Ein Teil der die Esterzahlen verursachenden Substanzen war also auch in dieser schwach alkalischen Flüssigkeit löslich. Alle Versuche, diese Körper von den Beimengungen zu trennen, waren erfolglos, so dass sie im folgenden ganz ausser Acht gelassen wurden.

Die ausgefällten Harzsäuren sehen im Wasser verteilt ganz weiss aus, lösten sich aber nach dem Trocknen an der Luft in Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Es war augenscheinlich, dass hier ein Gemisch vorlag. Die nächsten Versuche gingen nun darauf aus, dieses Gemisch in einzelne Bestandteile zu zerlegen. Die Strauss'sche Methode, durch Aussalzen mit Salmiak in alkalischer Lösung eine Trennung herbeizuführen, erwies sich nicht vorteilhaft. Beim Zufügen von Salmiak in grossem Ueberschusse entstand zwar eine Fällung, diese setzte sich aber so langsam ab und war von so zäher und schmieriger Konsistenz, dass es schwierig war, damit etwas anzufangen. Die Ausbeute schien übrigens ganz abhängig zu sein von der angewandten Menge Salmiaklösung; setzte man sehr viel von dieser hinzu, so fiel beinahe alles aus, in Lösung blieben nur Spuren. Bessere Erfolge wurden erhalten, wenn man nach dem Verfahren von Flückiger eine ätherische Lösung der Harzsäuren mit Ammoniumkarbonatlösung schüttelte. Ein Teil ging dabei in die Ammoniumkarbonatlösung über, der Rest konnte mit Sodalösung ausgeschüttelt werden. Auf Grund dieser Vorprüfungen wurde folgende Trennungsmethode[1]) eingeschlagen.

Der Balsam wurde in Portionen zu je 700 g in seinem gleichen Volumen Aether gelöst und die Lösung mit 5 % Natriumkarbonatlösung so lange ausgeschüttelt, wie noch etwas aufgenommen wurde. War dieser Punkt erreicht, so wurde noch einige Mal mit 1 % Kalilauge geschüttelt, um minimale Mengen von nur in Kalihydrat löslichen Substanzen, die nicht näher berücksichtigt wurden, zu entfernen. Man muss bei diesem Verfahren stets den sich verflüchtigenden Aether wieder ersetzen, weil sonst die konzentrierte Harzlösung mit der Sodalösung eine Emulsion bildet.

---

[1]) Kurzes Referat der Trennungsmethode und der Resultate in Tschirch Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Borntraeger 1900, S. 294 ff.

Die so behandelte Aetherlösung enthielt jetzt nur ätherisches Oel und gegen Alkalien indifferente Harzkörper, sogenannte Resene[1]) nach Tschirch's Terminologie. Um diese von einander zu trennen, wurde der Aether auf dem Wasserbade zuerst abgedampft und dann das ätherische Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene Wasser nahm hierbei einen sehr intensiven, bitteren Geschmack an, wahrscheinlich vom gelösten Oele herrührend. Ganz frei von Oelen konnten die Resene auf diese Weise kaum erhalten werden; eine Probe gab nach 5 Monate dauerndem, täglichen Destillieren noch immer Spuren von Oel ab.

Die abgetrennten Harzseifenlösungen wurden jedesmal erwärmt, um den Aether zu verjagen und nach dem Erkalten mit Salzsäure gefällt. Wenn der Aether verdampft war, kam es oft vor, dass die Flüssigkeit nach dem Erkalten von ausgefallenen Harzseifen trüb und dickflüssig wurde, so dass sie sich nicht filtrieren liess. Diesem konnte abgeholfen werden, indem man die Masse wieder erhitzte (wobei sie sich klärte) und mehr Wasser hinzufügte. Die Harzsäuren fielen stets als mehr oder weniger schmierige, braun gefärbte Massen aus, die durch Kneten mit Wasser ein wenig festere Konsistenz annahmen. Die Filtrate von den ersten Ausschüttelungen liessen neben dem Geruch nach dem ätherischen Oele auch einen solchen nach Fettsäuren erkennen. Mit Soda neutralisiert, schieden sie beim Abdampfen auf dem Wasserbade braune, amorphe Flocken in geringer Menge ab.

Um mitgerissenes Oel und gegen Alkali indifferente Harzkörper zu entfernen, wurden die Harzsäuren nochmals in Aether gelöst und wiederum ausgeschüttelt. Beim Auflösen in Aether bildet sich oft eine untere, dickflüssige, dunkelbraun gefärbte Schicht; diese besteht aus bei der Fällung mit Salzsäure unangegriffen gebliebenen Harzseifen nebst Spuren von einem bitter schmeckenden Stoffe. Durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser erhält man eine klare Aetherlösung. Diese wurde dann mit 5 % Ammoniumkarbonatlösung solange ausgeschüttelt, als diese noch fassbare Mengen aufnahm. Die abgetrennten wässerigen Lösungen der Ammoniakharzseifen wurden, wie oben beschrieben ist, von Aether befreit und mit Salzsäure gefällt. Die Harzsäuren fielen in sehr fein verteilten, voluminösen Flocken aus, die sich sehr langsam zu Boden setzten. Auf dem Filter gesammelt, bildeten sie ein lockeres Pulver, das sich gut auswaschen liess. Die Menge war verhältnismässig gering. Nachdem die Harz-Aetherlösung mit Ammoniumkarbonatlösung erschöpft war, wurde sie mit sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt, um die darin gelösten Ammoniakharzseifen zu zerlegen. (Dieses ist notwendig, weil sonst bei der nachherigen Behandlung mit Soda alles auf einmal in Lösung geht und beim Ansäuern als eine sehr klebrige Masse ausfällt). Nach der Entfernung der Salzsäure wurde dann mit 5 % Natriumkarbonatlösung, solange diese noch etwas aufnahm, geschüttelt. Die ersten Portionen lieferten gelblich gefärbte, klebrige Massen, welche beim Kneten mit kaltem Wasser hart und brüchig wurden, beim Erwärmen aber sich leicht in silberglänzende Stränge ausziehen liessen. Die letzten gaben mehr farblose und körnige Produkte.

---

[1]) l. c. S. 141.

A. Mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäuren.

Die Menge dieser war, wie schon gesagt, ziemlich gering. An der Luft getrocknet stellten sie ein gelblich weisses, lockeres Pulver dar, das völlig geruch- und geschmacklos war. Sie waren in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Benzol bis auf einen kleinen Rückstand, in Petroläther garnicht löslich. Die Lösungen waren braungelbbraun gefärbt. Eine wässerige Lösung der Alkalisalze wurde erst durch einen sehr grossen Ueberschuss von Alkali gefällt. Die alkalische Lösung gab mit Baryumhydrat, resp. -chlorid versetzt eine weisse, flockige Fällung. Das ausgefällte Baryumsalz wurde auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Das Filtrat und die vereinigten Waschwässer wurden vorsichtig mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wobei die gelösten Harzsäuren in feinen, weisslichen Flocken ausfielen. Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft nahmen sie ein ganz ähnliches Aussehen an, wie die mit Baryum noch nicht behandelte Substanz. Die Farbe war zwar ein wenig heller, die Lösungen waren aber bräunlich gefärbt. Trotz Versuchen mit allen möglichen Krystallisationsmitteln unter den verschiedensten Bedingungen war es nicht möglich, eine krystallisierende Substanz zu erhalten. Da allem Anschein nach ein Gemisch vorlag, so musste folglich auf ein weiteres Studium dieser Substanzen verzichtet werden. Ebenso wenig Erfolge waren mit den ausgefällten Baryumsalzen zu erreichen. Durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Alkohol, Filtrieren und Giessen in schwefelsäurehaltiges Wasser wurden die freien Säuren als bräunliche, voluminöse Flocken erhalten, die nach dem Trocknen an der Luft ein ähnliches Aussehen annahmen wie das Ausgangsmaterial, nur waren sie ein wenig dunkler gefärbt. Alle Krystallisationsversuche waren resultatlos.

B. Mit Natriumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäuren.

Die mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren machten den Hauptteil des in dem Balsam vorkommenden Harzes aus und betrugen ungefähr 25—30 % der ganzen Balsammenge. Es lag hier ein Gemisch von verschiedenen Substanzen vor, die äusserst schwierig zu trennen waren. Es dauerte daher lange Zeit, bis wir daraus einen einheitlichen Körper isolieren konnten. In Wasser vollkommen unlöslich, war dieses Gemisch in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Siedehitze leicht, in der Kälte dagegen ziemlich schwer löslich. Nur Petroläther löste nicht vollständig, es blieb eine braun gefärbte, amorphe Substanz zurück. In 1—2 % Kali- resp. Natronlauge löste es sich leicht, setzte man aber ein wenig mehr Alkali hinzu, so entstand ein gelblich weisser, seifenartiger Niederschlag. Die nach dem Absetzen abfiltrierte Mutterlauge war intensiv gelb gefärbt und schied beim Ansäuern äusserst fein verteilte, gelbe Flocken in geringer Menge ab. Durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen der Harzseifen mit Kali konnten diese bis zu einem gewissen Grade gereinigt werden, waren aber immer schmierig, stark gefärbt und gaben fluorescierende Lösungen.

Ein Versuch, durch Darstellung der Baryumverbindungen eine Trennung zu erreichen, misslang auch. Versetzte man die wässerige Lösung der Harzseifen mit Barytwasser oder einer Baryumsalzlösung, so entstand ein sehr voluminöser, pulveriger Niederschlag, der äusserst schwer auszuwaschen und zu trocknen war. Die trockenen Baryumsalze waren nicht vollständig in Aether löslich, ein kleiner, stark braun gefärbter Anteil blieb stets ungelöst zurück. Die Aetherlösung war aber auch ziemlich stark gelb gefärbt, sodass die Trennung nicht vollständig war. Ein Versuch, die scharf getrockneten Baryumverbindungen, mit Sand verrieben, nach dem Soxhlet'schen Verfahren mit Petroläther zu extrahieren, gab im Anfange ziemlich farblose Produkte, nach einigen Minuten aber klebte die in der Patrone vorfindliche Harzmasse zusammen und verstopfte alles.

Die besten Resultate wurden durch Ausfällen mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewonnen. Fügte man eine solche zu einer alkoholischen Lösung der Harzsäuren, so entstand ein stark braun gefärbter Niederschlag, die Hauptmenge der Säuren blieb in Lösung. Wurde das Filtrat unter Umrühren in destilliertes Wasser gegossen, so fielen sie als voluminöse, fein verteilte Bleisalze aus. Diese wurden gesammelt, ausgewaschen und in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst. Durch Ausfällen mit Wasser erhielt man die freien Harzsäuren. Diese waren nun ziemlich farblos geworden, lösten sich mit schwach gelber Farbe ohne merkbare Fluorescenz, behielten aber immer ihre klebrige Konsistenz. Durch wiederholtes Auflösen in schwacher Kalilauge und Fällen mit Kali im Ueberschuss konnten sie einigermafsen gereinigt werden, sodass eine wässerige Lösung von diesen Kaliseifen beim Zufügen von Salzsäure die freien Harzsäuren als ein voluminöses, in der Kälte sich nicht zusammenballendes Pulver ausfallen liess. Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft wurden sie dann in dem doppelten Gewichte Alkohol gelöst, die noch heisse Lösung mit soviel Wasser versetzt, dass eine schwache Trübung entstand und dann der Ruhe überlassen. Die Flüssigkeit trennte sich beim Erkalten allmählich in zwei Schichten, eine obere, farblose, wässerig-alkoholische und eine untere, schwach gefärbte, welche die Hauptmenge des Harzes enthielt. Aus beiden Schichten schieden sich nach längerem Stehen kleine, farblose, wetzsteinförmige Krystalle ab.

Diese vermehrten sich sehr langsam, sodass sie auch nach mehrmonatlichem Stehen nur eine sehr dünne Schicht auf dem Boden bildeten.

Das in Alkohol unlösliche Bleisalz wurde in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol gelöst und die Lösung in mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei das Harz in intensiv braun gefärbten, klebrigen Flocken ausfiel. Getrocknet und zerrieben stellte es ein graubraunes, lockeres, leichtes Pulver dar, das in Alkohol, Aether, Chloroform und Alkalien leicht löslich, in Petroläther beinahe ganz unlöslich war. Die Lösungen zeigten stark grüne Fluorescenz. In krystallinische Form war die Substanz trotz wiederholten Versuchen nicht zu bringen.

Da ein weiteres Studium der krystallinischen Substanz unterdessen zeigte, dass es nur auf die Konzentrationsbedingungen ankam, ob dieselbe in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat ausgefällt wurde oder nicht, so wurde später folgendes, abgekürztes Verfahren, das sich auch bei den übrigen Balsamproben sehr gut bewährte, eingeschlagen.

Die mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelten Harzsäuren wurden in Aether gelöst, die Lösung möglichst entwässert und dann die Hauptmenge des Aethers durch Destillation entfernt. Durch Stehenlassen bei einer Temperatur von 80—90° und häufiges Umschütteln wurde der Rest des Aethers möglichst verjagt. Die so gewonnenen, wasserfreien Harzsäuren wurden dann in einem grossen Kolben wiederholt mit siedendem Petroläther in grossem Ueberschusse (auf 50,0 g Harzsäuren 1 *l* Petroläther) extrahiert. Der Petroläther löste die Hauptmenge auf, im Kolben blieb *die Substanz, welche die grüne Fluorescenz des Balsams bedingt*, als graubraunes, leichtes Pulver zurück. Die Menge dieses Körpers war sehr gering, vielleicht 2—3 % des in Arbeit genommenen Balsams.

Die Petrolätherlösungen liessen beim Abdampfen eine hellgelb gefärbte, amorphe, klebrige Harzmasse zurück. Durch gelindes Erwärmen wurde der Petroläther thunlichst entfernt und das Harz in 2 % Kalilauge gelöst. Durch allmähliches Zufügen von 10 % Kalilauge wurde dann der Hauptteil als amorphe Seife ausgefällt. In Lösung blieb in geringer Menge ein gelb gefärbtes, amorphes Harz, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die ausgefällten Harzseifen wurden zerlegt und die freien Harzsäuren, wie oben, in mit Wasser versetzter, alkoholischer Lösung zur Krystallisation gestellt. Schon nach Stehenlassen während einiger Tage fingen die charakteristischen, wetzsteinförmigen Krystalle an, sich zu bilden. Sie vermehrten sich auch hier äusserst langsam. Gewöhnlich schieden sie sich als Einzelkrystalle aus, hier und da kamen Zwillingsbildungen vor, Drusen wurden nicht bemerkt.

Unter dem Mikroskope gesehen, schienen die Krystalle ziemlich farblos zu sein, es dauerte aber sehr lange, bis man sie so weit hatte. Es war äusserst schwierig, sie von den zähen, klebrigen Harzmassen, in denen sie eingebettet waren, zu befreien. Auf mechanischem Wege wurde zuerst das meiste von diesen entfernt und dann mehrmals aus wenig 95 % igen Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise war es möglich, grosse, pyramidenförmige Krystalle zu erhalten, die hartnäckig einen Stich ins Gelbe behielten. Auch durch Behandlung mit Tierkohle konnten die färbenden Substanzen nicht ganz entfernt werden, es blieb nur übrig, das Umkrystallisieren aus konzentrierten alkoholischen Lösungen fortzusetzen. Ganz farblos schmolzen sie bei 128—129° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erstarren krystallinische Struktur erkennen liess. Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, die zu einer Formel $C_{20}H_{28}O_{3}$ führen. Die Ausbeute betrug ca. 1—1½ % der ganzen Balsammenge. Da dieselbe, nach dem Vorschlag von Prof. Tschirch, Illurinsäure benannte Substanz gleichzeitig in grösserer Menge aus zwei Proben Illurinbalsam dargestellt worden war, so will ich die damit erhaltenen Resultate in einem folgenden Abschnitte gemeinsam behandeln.

Die begleitenden, amorphen Harzsäuren, die den Hauptteil des Copaivaharzes ausmachen, waren auf keine Weise in zur Analyse geeignete Form zu bringen.

C. Resene.

Die in Alkalien nicht löslichen Harzkörper blieben nach dem Abdestillieren des ätherischen Oeles als braungefärbter, harter, brüchiger Harzkuchen im Kolben zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur waren sie ganz geruchlos, beim Erwärmen war aber der Geruch nach dem Copaivaöle noch zu erkennen. Gegen Alkalien verhielten sie sich sowohl in der Kälte, wie beim Erhitzen völlig indifferent, waren also typische Resene. In Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff waren sie völlig löslich, teilweise nur in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton und Eisessig. Wurde eine ätherische Lösung in viel Alkohol gegossen, so fiel ein Teil in Form feiner, gelblichweisser Flocken aus, die ausgewaschen und getrocknet ein feines, gelblichweisses Pulver bildeten. Durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen wurde die Substanz beinahe ganz farblos, war aber, trotz mehreren Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln, nicht krystallinisch zu erhalten. Die Menge war sehr gering. Der in Lösung gebliebene Rest war stark braun gefärbt, völlig amorph und setzte auch nach jahrelangem Stehen verschiedener Lösungen keine Krystalle ab. Alle weiteren Reinigungsversuche waren resultatlos.

Der Bodensatz.

Da es wahrscheinlich war, dass während längerer Zeit gelagerte Bodensätze Krystallanhäufungen enthalten konnten, wurden solche von mehreren Firmen beschafft. In keinem einzigen Falle waren bei den echten Copaivabalsamen Krystalle zu finden. Da es doch möglich erschien, dass die durch Verdunsten von ätherischem Oel an Harz angereicherten Bodensätze grössere Mengen von krystallinischen Substanzen in gelöster Form enthielten, wurde eine von der Firma C. Haaf in Bern gelieferte, von Maracaibobalsam herrührende Probe näher untersucht. Diese bildete eine durch Wasser-, Schleim- und Schmutzpartikelchen stark verunreinigte dickflüssige Balsammasse, die durch Auflösen in Aether gereinigt wurde. Die Harzsäuren wurden nach der oben beschriebenen Methode zuerst mit Natriumkarbonatlösung und nach wiederholtem Auflösen in Aether successive mit Ammonium- und Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Die in die Ammoniumkarbonatlösungen übergegangenen Säuren liessen sich durch Ausfällen mit Baryum partiell trennen, verblieben aber stets amorph und konnten nicht weiter gereinigt werden. Von den mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten war, wie im vorigen Falle, ein kleiner braun gefärbter, fluorescierenden Anteil mit Petroläther fällbar, die Petrolätherlösung war auch hier gelb gefärbt. Nach dem Verjagen des Petroläthers wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt und der Ruhe überlassen. Nach längerem Stehen setzten sich spärliche, zu Drusen vereinigte, lange Nadeln ab. Durch Absaugen und mehrmalige Umkrystallisation aus konzentrierten alkoholischen Lösungen wurde der Körper in ganz farblosen grossen zugespitzten Prismen erhalten. In den organischen Lösungsmitteln war er beim Erhitzen leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Petroläther löste, auch beim Erwärmen, wenig. Die alkoholische Lösung reagierte sauer. Aus den Lösungen in verdünnten Alkalien fiel beim Hinzufügen von Alkali im Ueberschuss klebrige Harzseife aus. Auch in Alkalikarbonatlösungen war die Substanz beim Erhitzen löslich, nur spurenweise in Ammoniumkarbonat- und Alkalibikarbonatlösungen.

Die Säure fing bei 85° an zusammenzusintern und schmolz bei 89—90° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrte. Wurde sie im geschmolzenen Zustande längere Zeit bei einer Temperatur von 100° gehalten, so färbte sie sich gelb und konnte dann nur teilweise wieder krystallinisch erhalten werden.

Da sie somit durch Erhitzen nicht getrocknet werden konnte, wurde sie in feingepulvertem Zustande monatelang im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure gehalten. Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1764 g Substanz lieferten 0,4714 g CO_2 und 0,1426 g H_2O.
2. 0,1798 „ „ „ 0,4800 „ „ „ 0,1498 „ „
3. 0,1648 „ „ „ 0,4401 „ „ „ 0,1354 „ „

	oder in Prozenten:			Berechnet für die Formel	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{16}O_2$:	$C_{16}H_{24}O_3$:
C	72,88	72,81	72,83	73,3 %	72,7 %
H	8,98	9,26	9,13	8,89 „	9,09 „

Welche von diesen Formeln zu wählen ist, muss unentschieden bleiben, da es wegen Mangel an Material nicht möglich war, Derivate darzustellen. Die erste Formel verdoppelt zu $C_{22}H_{32}O_4$ würde sich sehr der für die (ebenfalls aus dem Maracaibobalsam gewonnene) Strauss'sche Metacopaivasäure aufgestellten Formel $C_{22}H_{34}O_4$ nähern. An eine Identität ist natürlich nicht zu denken, da die Schmelzpunkte zu weit auseinander liegen. Wir nennen sie β-Metacopaivasäure. Die Strauss'sche mag α-Metacopaivasäure genannt werden.

Da alle aus den verschiedenen Copaivabalsamproben isolierten, krystallinischen Harzsäuren in vielen Beziehungen Aehnlichkeiten zeigten mit den aus den Koniferenharzen dargestellten Dextropimar-[1] und Abietinsäuren[2]), so wurden verschiedene Reaktionen, die bei den erwähnten Substanzen sehr charakteristisch verlaufen, auch hier versucht. Es kamen vor allem in Betracht gewisse Reaktionen, die diese gemeinsam mit dem Cholesterin haben, so die Liebermann'sche Cholestolreaktion[3]) mit Acetanhydrid und Schwefelsäure und die Salkowski-Hesse'sche Cholesterinreaktion[4]) mit Chloroform und Schwefelsäure. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbungen: violett, blau, grün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos. Schwefelsäure gelb ohne Fluorescenz.

---

[1]) Vesterberg, Kemiska studier öfver några hartser. I. Om de kristalliserande hartssyrorna i Galipot. Akadem. Afhandling. Upsala 1890. Auch in Berichte d. d. chem. Ges. XVIII (1885), S. 3331 ff., XIX (1886), S. 2167 ff. und XX (1887), S. 3248 ff.

[2]) Mach, Untersuchungen über die Abietinsäure, Monatsh. f. Chemie, 14 (1893), S. 186 ff., 15 (1894), S. 627 ff.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1804. (Vergl. auch Tschirch, die Harze und die Harzbeh., S. 328—29).

[4]) Liebig's Annal. 211 (1882), S. 273. (Vergl. Tschirch, l. c., S. 329—30).

Die Hauptmenge der mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren war auch hier, wie bei der vorigen Probe, amorph.

Aus der mit Alkalien erschöpften ätherischen Lösung konnten durch Ueberdestillieren des äther. Oeles gelb gefärbte Resene gewonnen werden, die ähnlich wie bei der vorigen Probe in einen in Alkohol löslichen, dunkel gefärbten und einen unlöslichen, hell gefärbten Anteil zerlegt werden konnten. Beide verhielten sich völlig amorph.

B. Para-Copaivabalsam.

Der von der Firma Gehe & Cie. in Dresden bezogene Balsam war sehr dünnflüssig, ganz klar und von hellgelber Farbe ohne Spur von Fluorescenz. Der Geruch war sehr aromatisch, der Geschmack kratzend. Das spez. Gew. betrug 0,92, die Säurezahl 19,4, die Esterzahl 7,4, die Jodzahl 193,4. Mit Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol liess sich der Balsam in allen Verhältnissen klar mischen, mit dem gleichen Volumen Petroläther entstand eine opalescierende Lösung, mit einem grossen Ueberschusse Fällung. Wenig absol. Alkohol gab eine klare Lösung, ein Ueberschuss dagegen verursachte Opalescenz. In dem gleichen Volumen 95%igen Alkohol war der Balsam nicht löslich, mit einem Ueberschuss entstanden opalescierende Lösungen. Ebenso verhielt er sich zu Eisessig. Mit Flückiger's Reagens entstand eine gelbliche Färbung.

Der Balsam wurde in Aether gelöst und die Lösung nach dem bei dem Maracaibobalsam beschriebenen Verfahren mit Soda behandelt. Die Menge der ausgefällten Harzsäuren war, dem niedrigen spezifischen Gewichte entsprechend, sehr gering. Nach wiederholtem Auflösen in Aether konnten sie zu ungefähr gleichen Teilen mit Ammonium- und Natriumkarbonatlösungen ausgeschüttelt werden. Die in die Ammoniumkarbonatlösungen übergegangenen Säuren fielen beim Ansäuern als ein mehr oder weniger körniges Pulver aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft wurden sie in siedendem Benzol gelöst. Es entstand eine stark orange gefärbte Lösung mit schwach grüner Fluorescenz. Nach dem Erkalten schied sich eine krystallinische Substanz in farblosen Blättchen aus. Durch Waschen mit kaltem Benzol und mehrmaliges Umkrystallisieren aus vorsichtig mit Wasser versetzten, alkoholischen Lösungen konnte sie ganz rein in kleinen, farblosen, quadratischen und zugespitzten rektangulären Blättchen erhalten werden. Die Mutterlaugen setzten beim längeren Stehen mehr von diesen Krystallen ab, so dass der überwiegende Hauptteil bei dieser Balsamprobe in krystallinischer Form erhalten wurde. Die Substanz löste sich beim Erhitzen ziemlich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol und Eisessig, war beinahe unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung zeigte saure Reaktion. In Alkalihydrat- und -Karbonat-, auch Ammoniumkarbonatlösungen war der Körper beim Erhitzen leicht löslich, kaum aber in Alkalibikarbonatlösungen.

Der Schmelzpunkt war nicht scharf zu erhalten, er lag bei 145°—148°, bei 142° war Sinterung bemerkbar. Auf dem Platinbleche vorsichtig erhitzt, floss die Säure zu einer zuerst gelblich, dann grünlich gefärbten Flüssigkeit zusammen. Die sich langsam verflüchtigte und am Ende mit russender Flamme brannte. Der Geruch der Dämpfe erinnerte dabei im Anfang sehr an Weihrauch[1]), am Ende war er säuerlich und stechend. Da es sich zeigte, dass auch diese Säure sich beim längeren Erhitzen gelb färbte, so wurde sie durch Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure während längerer Zeit getrocknet.

Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

1. 0,1546 g Substanz lieferten 0,4250 g CO_2 und 0,1447 g H_2O.
2. 0,1659 „ „ „ 0,4535 „ „ „ 0,1500 „ „
3. 0,1762 „ „ „ 0,4846 „ „ „ 0,1634 „ „
4. 0,2043 „ „ „ 0,5620 „ „ „ 0,1890 „ „

	oder in Prozenten:				Berechnet für die Formel
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{32}O_3$:
C	74,97	74,55	75,01	75,02	75,0%
H	10,4	10,1	10,3	10,28	10,0 „

Leider ging durch einen Unfall während meiner Abwesenheit beinahe alles, was ich von dieser Substanz an Reinmaterial hatte, verloren, so dass es mir nicht möglich war, die aufgestellte Formel durch weitere Derivate zu stützen. Wir nennen diese Säure Paracopaivasäure.

Mit konzentrierter Schwefelsäure färbte sich der Körper orange-rot, mit konzentrierter Salpetersäure orange. Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermafsen:

1. Liebermann'sche Reaktion-Färbungen: orange, nach langem Stehen schmutzig grau.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelb, keine Fluorescenz.

Wurde Brom tropfenweise zu einer Lösung der Säure in Eisessig gefügt, so wurden die ersten Tropfen entfärbt, bei weiterem Zusatze färbte sich die Flüssigkeit von überschüssigem Brom gelb, Grünfärbung, wie bei Illurinsäure, trat nicht ein.

Der Gehalt des untersuchten Balsams an dieser Substanz belief sich nur auf ca. $1^1/_2$—2%.

Die begleitenden, braun gefärbten, fluorescierenden Harzkörper verhielten sich völlig amorph.

---

[1]) Schon Martius macht auf den an Olibanum erinnernden Geruch des verdampfenden Copaivabalsams aufmerksam. Buchners Repertorium für die Pharmazie, Bd. 26 (1827), S. 306 ff.

Mit Natriumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäuren.

Die in den Natriumkarbonatlösungen aufgenommenen Substanzen fielen beim Ansäuern als ein fein verteiltes, gelblichweisses Pulver aus, das sich bald in kleinere Körner zusammenballte. In Petroläther war beinahe alles mit orangegelber Farbe löslich. Nach Abdampfen des Petroläthers wurde die harzartige Masse in wenig Alkohol gelöst und die noch heisse Lösung vorsichtig mit so viel Wasser versetzt, dass eine schwache Trübung entstand. Nach dem Erkalten setzte sich, wie beim Maracaibobalsam erwähnt ist, eine orangegelb gefärbte Harzschicht am Boden des Gefässes ab. Die obenstehende, klare, helle Flüssigkeit wurde abgegossen und zur Krystallisation gestellt. Nach Stehenlassen während einiger Tage fingen Drusen von farblosen, langen, spitzen Nadeln an sich zu bilden. Gleichzeitig fiel auch ein hellgelbes, schmieriges Harz aus, das die Reinigung der Krystalle äusserst erschwerte. Durch Absaugen und Wiederholen des ebengenannten Verfahrens gelang es endlich ein von amorphen Verunreinigungen ganz freies, krystallinisches Produkt zu erhalten. Beim Auskrystallisieren schieden sich zuerst die langen, schönen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, später sah man hier und da einzelne quadratische Tafeln, die wahrscheinlich von der eben beschriebenen Säure $C_{20}H_{32}O_{3}$ herrührten. Durch fraktionierte Umkrystallisation gelang es ein wenig von den Nadeln ganz rein zu erhalten. Bemerkenswert ist, dass auch das reinste Präparat schwierig aus reinen alkoholischen Lösungen krystallinisch zu bekommen ist, fügt man aber, wie oben gesagt ist, Wasser vorsichtig hinzu, so gelingt es sehr leicht. In dieser Beziehung verhalten sich die beiden aus dem Parabalsam erhaltenen krystallinischen Substanzen sehr ähnlich im Gegensatze zu Illurinsäure, für welche Alkohol allein ein vorzügliches Krystallisationsmittel ist. Das abgeschiedene, gelbgefärbte, amorphe Harzgemisch zeigte sich nach längerem Stehen mit Krystallen durchsetzt, diese waren aber kaum rein zu bekommen.

Die Säure löste sich beim Erwärmen ziemlich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, Petroläther und Eisessig ausgenommen, die nur wenig aufnahmen. Der Schmelzpunkt war nicht scharf zu erhalten, bei 109° begann die Säure zu sintern und schmolz bei 111—112°. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verhielt sie sich völlig wie die oben beschriebene Substanz $C_{20}H_{32}O_{3}$ und liess beim Verdampfen den Geruch nach Weihrauch erkennen. Die alkoholischen Lösungen reagierten sauer. Gegen Alkalien verhielt sie sich wie die Illurinsäure, löste sich in den Laugen, in Natrium- und Kaliumkarbonat-, nur spurenweise in Ammoniumkarbonat- und Alkalibikarbonatlösungen.

Die Elementaranalysen der im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben folgendes Resultat:

1. 0,1763 g Substanz lieferten 0,4755 g CO_2 und 0,1541 g H_2O.
2. 0,1599 „ „ „ 0,4317 „ „ „ 0,1414 „ „

	oder in Prozenten: I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{28}O_3$:
C	73,56	73,63	73,97 %
H	9,71	9,83	9,59 „

Ob diese Formel richtig ist, muss dahingestellt bleiben, da die Säure in für ein näheres Studium genügender Menge nicht zu bekommen war. Wir nennen diese Säure, da sie homolog der Paracopaivasäure ist, Homoparacopaivasäure.

Die Cholesterinreaktionen verliefen ganz ähnlich wie bei der mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelten Säure $C_{20}H_{32}O_3$.

Die Fehling'sche Oxycopaivasäure vom Schmelzpunkt „gegen 120°", der Fehling die Formel $C_{40}H_{56}O_6$ giebt, konnte nicht aufgefunden werden. Sie ist, wie der unscharfe Schmelzpunkt zeigt, wahrscheinlich eine unreine Substanz bezw. ein Gemisch. Halbiert man ihre Formel, so kommt man zu $C_{20}H_{28}O_3$, einer Formel, die der der Paracopaivasäure und der Homoparacopaivasäure nahesteht und mit der der Illurinsäure übereinstimmt. Fehling's Oxycopaivasäure könnte daher vielleicht unreine Illurinsäure sein.[1])

Die begleitenden, braungelb gefärbten, amorphen Harzsubstanzen waren nicht rein zu erhalten.

Auch dieser Balsam enthielt *zwei Resene*, ein in Alkohol lösliches und ein unlösliches, die aus der mit Alkalien erschöpften ätherischen Lösung gewonnen wurden. Sie waren auch hier amorph.

(Fortsetzung folgt.)

---

[1]) Nach Abschluss der Arbeit erhielt ich in nicht unbeträchtlicher Menge von Herrn Dr. Hirschsohn eine prachtvoll krystallisierte Säure aus Paracopaivabalsam zugesandt, die derselbe aus dem krystallinischen Bodensatze eines 1888 aus London bezogenen Paracopaivabalsam dargestellt hatte. Mit Petroläther gewaschen und aus 95% Alkohol umkrystallisiert, schmolz dieselbe bei 162—163°. Diese Säure soll jetzt mit den drei beschriebenen Paracopaivasäuren verglichen werden. Den Cholestolreagentien gegenüber verhält sie sich ähnlich wie jene. In Sodalösung ist sie löslich, nicht in Ammonkarbonat. In dieser Beziehung verhält sie sich also wie Homoparacopaivasäure. Tschirch.

Berichtigung.

Homochelidonin.

Auf Seite 403 und 404 des vorigen Heftes ist durch einen Schreibfehler die Formel des β- und γ-Homochelidonins als $C^{21}H^{23}NO^4$, **statt $C^{21}H^{23}NO^5$**, wie aus den analytischen Daten und aus den Formeln auf Seite 418, 425 und 450 hervorgeht, angegeben. Das Gleiche gilt für α-Homochelidonin, für welches auf Seite 405 die Formel $C^{21}H^{21}NO^4$, **statt $C^{21}H^{21}NO^5$**, gedruckt ist. E. Schmidt.

C. Afrikanischer Copaivabalsam, Illurinbalsam.

Von dieser Sorte, die aus Westafrika aus dem Nigerbassin stammt und angeblich von Hardwickia Mannii gesammelt wird, wurde sowohl eine Probe von dem natürlichen Balsam, wie ein Bodensatz untersucht. Beide waren uns gütigst von der Firma E. H. Worlée & Cie. in Hamburg geliefert worden.

Die Balsamprobe war nicht ganz durchsichtig, besass eine gesättigt braune Farbe mit stark grüner Fluorescenz und ziemlich dickflüssige Konsistenz, etwa die des Maracaibobalsams. Der Geruch war eigentümlich aromatisch, ein wenig brenzlig, ganz abweichend von dem der echten Copaivabalsame. Der Geschmack war zuerst fade, ölig, nachher bitter und kratzend. Das spezifische Gewicht betrug 0,9905, die Säurezahl 55,5, die Esterzahl 8,3, die Jodzahl 167,1. Mit Chloroform, Benzol und Toluol gab der Balsam klare Mischungen, mit wenig Aether ebenso, ein Ueberschuss verursachte Opalescenz. Petroläther zu gleichem Volumen gab klare Lösungen, ein Ueberschuss starke Fällung. Mit Alkohol, sowohl absolutem, als 95%, mit Aceton und Eisessig zu gleichem Volumen entstanden trübe Lösungen, die sich bei einem Ueberschusse von dem Lösungsmittel nicht klärten. Mit der Flückiger'schen Reagens entstand keine Rotfärbung.

Wie schon Umney bemerkt hat, verhält sich der Balsam in vielen Beziehungen ähnlich wie die echten, südamerikanischen Capaivabalsame. Das war auch der Fall mit dieser Probe. Es wurde dasselbe Verfahren eingeschlagen wie beim Maracaibobalsam, d. h. Auflösen in Aether, Ausschütteln mit Soda und Kalihydrat, nochmaliges Auflösen in Aether und Ausschütteln successive mit Ammonium- und Natriumkarbonat. Die abgetrennten Ammonium-, resp. Natriumkarbonatlösungen wurden, wie oben angeführt, auf dem Wasserbade erhitzt, um den gelösten Aether zu verjagen, heiss filtriert und zum Erkalten gestellt. Aus den ersten Ausschüttelungen mit Natriumkarbonat fiel hierbei ein Natriumsalz in nadelförmigen Krystallen aus. Diese wurden getrennt aufgehoben und die Harzsäuren dann durch Hineingiessen in salzsäurehaltiges Wasser ausgefällt. In den Filtraten konnte Vanillin nicht nachgewiesen werden. Die mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelten Säuren verhielten sich ganz wie die entsprechenden beim Maracaibobalsam. Die Menge war nur ein wenig grösser. Sie fielen beim Ansäuern in voluminösen, gelblichweissen Flocken aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein völlig geruch- und geschmackloses, lockeres, gelbliches Pulver bildeten. Durch Darstellung der Baryumverbindungen konnte auch hier eine partielle Trennung erreicht werden, alle Versuche krystallinische Produkte zu erhalten waren aber vergeblich.

Die in die Natriumkarbonatlösungen übergegangenen Harzsäuren fielen sehr klebrig aus. Nach dem Trocknen war ein beträchtlicher Teil in Petroläther unlöslich. Dieser blieb als ein graubraunes Pulver zurück, dessen Lösungen intensiv dunkelbraun gefärbt waren und stark grüne Fluorescenz zeigten. Die Substanz war auch hier amorph. Die Lösung in Petroläther war rotbraun gefärbt und zeigte schwache Fluorescenz. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wurde der Rückstand ganz wie beim Maracaibobalsam behandelt, durch Ausfällen mit Kali gereinigt und nach dem Zerlegen der Seifen die weichen, klebrigen Rohsäuren in wasserhaltigem Alkohol gelöst. Es bildete sich auch hier eine untere, harzreichere und eine obere, mehr wässerige Schicht. Nach einigem Stehen fingen wetzsteinförmige Krystalle an sich zu zeigen, gleichzeitig in beiden Schichten und vermehrten sich allmählich, so dass schliesslich alles mit Krystallen durchgesetzt war. Nach Absaugen und unzähligen Umkrystallisationen wurde die Säure ganz farblos und frei von amorphen Verunreinigungen gewonnen. Sie schmolz bei 128—129°. Die Elementaranalysen bestätigten, dass hier Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_8$ vorlag. Der Gehalt des Balsams an dieser Säure kann auf 2—3 % geschätzt werden.

Die begleitenden, amorphen Substanzen, die auch hier den Hauptteil der Harzsäuren ausmachten, konnten ebensowenig wie beim Maracaibobalsam in analysenreiner Form dargestellt werden.

Von der mit Alkalien erschöpften ätherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über, dessen Geruch von dem aromatischen, an Pfeffer erinnernden des echten Copaivaöles ganz verschieden war. Im Kolben blieben die Resene als ein brauner, brüchiger Harzkuchen zurück. Auch hier erwies es sich äusserst schwierig alles Oel zu entfernen. In Alkohol war, wie bei den übrigen Proben, die Hauptmenge mit brauner Farbe löslich, ein hell gefärbtes Pulver blieb ungelöst zurück. Beide waren amorph.

Der Bodensatz.

Diese Probe bestand hauptsächlich aus einer Krystallmasse, die mit Balsam ganz durchtränkt und durch Erde-, Holz- und Rindenstückchen, Schleim- und Wasserpartikelchen stark verunreinigt war. Nachdem der grösste Teil des Balsams durch Abfliessenlassen entfernt worden war, wurde die rückständige Krystallmasse mit Petroläther schleunigst durchgeknetet und das ganze auf einem Filter gesammelt.

Der Rückstand auf dem Filter, wurde dann mit möglichst wenig siedendem Alkohol behandelt, die entstandene Lösung filtriert und zur Krystallisation gestellt. Die Krystalle schieden sich so schnell aus, dass das Rohr des Trichters oft verstopft wurde. Auf dem Filter blieb eine dicke Schicht von blauschwarzen Thon-, Rinden- und Holzstückchen und anderen Verunreinigungen zurück.

Das Filtrat besass eine dunkelbraune Farbe mit stark grüner Fluorescenz. Nach einigem Stehen hatte sich eine feste Kruste von oft riesengrossen, braungelb gefärbten, pyramidenförmigen, an Kandiszucker erinnernden Krystallen gebildet. Die Krystalle fingen bei 120° an zu sintern und schmolzen bei 125—129°. Es erwies sich nun äusserst schwierig diese ganz farblos zu erhalten. Nach unzählige Mal wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol gelang dieses mit einer kleinen Probe. Die so gereinigten Krystalle schmolzen bei 128—129° und waren identisch mit der aus dem Maracaibobalsam gewonnenen Illurinsäure. Hier machte sich ein ganz eigentümliches Verhalten dieser Säure bemerkbar, welches schon Schweitzer bei seiner Copaivasäure erwähnt hat, dass sie sich nämlich schneller und in grösseren Krystallen ausscheidet, wenn die Lösungen konzentriert sind und auf einer warmen Stelle gehalten werden. In diesem Falle bilden sich schon über die Nacht grosse, zu harten Krusten vereinigten Krystalle. Die Krusten vergrösserten sich dabei oft so stark, dass das Glas zersprengt wurde, so dass ich damit aufhören musste. Um schneller zum Ziele zu kommen schlugen wir das bei den übrigen Balsamen gebrauchte Reinigungsverfahren ein und konnten auf diese Weise ein nur schwach gelb gefärbtes Produkt ohne Fluorescenz erhalten. Aus Petrolätherlösungen setzte sich der Körper ziemlich farblos ab, ganz rein von fremden Verunreinigungen war er nur durch mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol zu erhalten. Die alkoholischen Mutterlaugen setzten beim Stehen immer Krystalle ab, diese waren aber in Schmieren eingebettet und sehr schwer zu reinigen. Bei diesem umständlichen Reinigungsverfahren ging stets ungemein viel verloren, so dass die Ausbeute an reiner Substanz sich nur zu 1%, höchstens 2% der Rohkrystalle belief.

Die übrigen in dem Bodensatze enthaltenen Substanzen wurden nicht weiter berücksichtigt.

Illurinsäure.

Diese Säure scheint von den hier in Betracht kommenden die grösste Verbreitung zu haben. Sie wurde sowohl aus Illurinbalsam, wie aus einer Probe von Maracaibobalsam dargestellt. Die Ausbeute war in beiden Fällen sehr gering, glücklicherweise war sie aber in einem Bodensatze von Illurinbalsam in grösserer Menge vorhanden, sodass Material für ein näheres Studium erhalten werden konnte.

Solange die Säure noch mit amorphen Harzsubstanzen gemischt war, fiel sie stets in kleinen, wetzsteinförmigen Einzeln- oder Zwillingskrystallen aus, waren die Verunreinigungen grösstenteils entfernt. so konnte sie *in mehrere Centimeter grossen,* pyramidenförmigen Krystallen erhalten werden. Diese waren aber noch gelb gefärbt. Ganz farblos waren sie nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methyl-, resp. Aethylalkohol zu erhalten. Die ganz reine Säure verhält sich dimorph. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen scheidet sie sich in hexagonalen Tafeln aus, aus verdünnten Lösungen und aus Petroläther in der oben erwähnten, dem hexagonalen Systeme zugehörigen Pyramidenform. Die noch gelb gefärbten Krystalle, mögen sie auch noch so gut ausgebildet sein, schmelzen nicht scharf; schon bei 120° fangen sie an zu sintern, um erst bei 129° völlig geschmolzen zu sein. Die ganz reine Substanz schmilzt scharf bei 128—129° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erstarren wieder schwach krystallinische Struktur zeigt.[1])

Wurde sie einige Stunden auf 110° erhitzt, so schmolz sie allmählich unter Gelbfärbung und Gewichtszunahme, 1,1715 g, durch langes Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes, fein gepulvertes Material wurde 2 Stunden im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Die Substanz war während dieser Zeit zu einer gelben Masse geschmolzen, die nach dem Erkalten ein Gewicht von 1,1744 g besass, d. h. es war eine Gewichtszunahme von 2,9 mg eingetreten. Wahrscheinlich findet hier eine Oxydation statt.

Beim Reiben verhält sich die unreine Substanz stark elektrisch; diese Eigenschaft geht beim Reinigen grösstenteils verloren, sodass die reine Säure sich gut pulverisieren lässt.

In den organischen Lösungsmitteln ist sie in der Siedehitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Eisessig und Petroläther lösen, auch beim Erhitzen wenig; Petroläther erwies sich als ein verhältnismäſsig gutes Krystallisationsmittel. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Auf dem Platinbleche erhitzt verhielt sich die Illurinsäure wie die aus dem Parabalsam isolierte, färbte sich beim Schmelzen zuerst gelb, dann beim Verdampfen grün und brannte am Ende mit russender Flamme. Die Dämpfe besassen den charakteristischen an Weihrauch erinnernden Geruch.

---

[1]) Der Schmelzpunkt wird von Umney zu 124° von Peinemann zu 122—128° angegeben. Beide hatten den gleichen Körper in Händen.

Eine alkoholische Lösung der Säure wirkt auf eine solche von Silbernitrat nicht ein, fügt man aber eine Spur Alkali hinzu und erwärmt, so findet Reduktion unter Bildung von Spiegeln statt. Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird von einer alkoholischen Lösung der Säure beim Erhitzen nicht gefärbt. Die Färbung verändert sich nicht beim Erkalten. Gegen die Fehling'sche Lösung verhält die Säure sich ganz indifferent. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Rotfärbung.

Optisches Verhalten, Krystallform.

Die Säure ist optisch aktiv und zwar waren alle Präparate, sowohl aus Maracaibo-, wie Illurinbalsam linksdrehend. Eine Lösung von 2,2054 g in 40,0984 g Alkohol ergab als Mittelzahl von 31 Bestimmungen in verschiedenen Quadranten und verschiedenen Rohrlängen folgenden Wert für das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]^D = -54{,}89.$$

Das spezifische Gewicht der Lösung war 0,8199, die Temperatur 18° C.

Herr Dr. E. Hugi, Assistent am geologischen Institut der Universität Bern, hat die Güte gehabt, die Illurinsäure krystallographisch-optisch zu untersuchen, wofür wir ihm besten Dank sagen. Es lagen Proben sowohl von den noch nicht reinen, grossen, gelb gefärbten Krystallen (A, B, C), als von der ganz reinen, farblosen Substanz (D und E) vor. Er teilt darüber folgendes mit:

„Krystalle A. Die Flächen dieser Krystalle sind grubig und matt, daher schlecht spiegelnd. Es kann daher auch mit dem Reflexionsgoniometer nicht die äusserste Genauigkeit erzielt werden. Analoge Winkel zeigten Differenzen von mehreren Minuten. Die folgenden Werte sind stets die Mittel aus den entsprechenden Winkeln.

Alle drei Krystalle ergeben sich als hexagonal-hemiedrisch. Formen R und ∞R (letztere Form kann möglicherweise auch ein ganz spitzes Rhomboeder sein, die Winkel liegen 60° sehr nahe, bei der schlechten Reflexion der Flächen kann diese Frage nicht sicher entschieden werden).

Mittelwert der 3 Rhomboederpolkantenwinkel am ersten Krystall .	80° 26′
R-Polkanten am zweiten Krystall	80° 25′
„ „ dritten „	78° 5′.

Die bedeutende Verschiedenheit des letzten Rhomboeders hat möglicherweise ihren Grund in der nicht vollkommenen Reinheit der Substanz.

Krystall B. Der Krystall B zeigt ungefähr die gleiche Ausbildung, wie die 3 Krystalle A. Bei B sind aber die Flächen besser spiegelnd, daher auch geringe Differenzen in den analogen Winkeln, folgender Mittelwert kommt fast den Einzelbeobachtungen gleich.

Mittelwert aus den 3 Rhomboederpolkantenwinkeln R = 84° 2′ 40″.

Dieser Winkel ist auffallend gegenüber den an den Krystallen A gewonnenen Rhomboederwinkeln. Die Substanz B ist jedenfalls reiner, wie die der Krystalle A. In welchem Maſse im gegebenen Falle die Reinheit der Substanz die Winkel beeinflussen kann, vermag ich nicht zu beurteilen.

B zeigt auch trigonales Prisma, resp. ein ganz steiles Rhomboeder. Ausserdem tritt an diesem Krystall noch oP auf.

Krystalle C. Der Krystall C zeigt hexagonal-holoedrische Ausbildung. Er tritt daran auf die hexagonale Pyramide P mit dem Polkantenwinkel P = 123° 47′ 40″. Sämtliche 6 Winkel stimmen gut überein, der angegebene Wert ist das Mittel aus denselben.

Krystalle D. Die Krystalle D stellen jedenfalls die reinste Form der vorliegenden Substanz dar, auch sind ihre Flächen fast ausnahmslos vollkommen spiegelnd, daher auch nur minimale Abweichungen in den entsprechenden Winkeln. Es werden folgende Formen beobachtet und gemessen. (Die angegebenen Zahlen sind auch Mittelwerte aus mehreren analogen Winkeln):

$$R = 84^\circ 10'$$
$$-nR = 60^\circ 22' 30''$$

(Bei der Vollkommenheit der Flächen können die 22′ 30″, die den Winkel von 60° überschreiten, uns wohl dazu berechtigen, diese Form als ganz spitzes Rhomboeder und nicht als trigonales Prisma ∞R zu betrachten). Die Krystalle D bilden häufig kleine Aggregate. Eine gesetzmässige Zwillingsverwachsung konnte aber nicht beobachtet werden.

Krystalle E. Die Krystalle E zeigen hexagonal-prismatisch-tafelige Ausbildung: ∞P und oP. Tafelig durch Vorherrschen von oP. Die Prismenwinkel wurden bei starker Vergrösserung mikroskopisch gemessen und ergaben alle genau 120° (∞P). Die oP-Flächen zeigen unter dem Mikroskop interessante Wachstumsfiguren von hexagonal-holoedrischen Habitus.

Spaltbarkeit. Diese ist vollkommen nach oP (Basis). Es ist deshalb leicht ein Axenbild zu erhalten.

Brechbarkeit für Licht. Aus der starken Totalreflektion an den Kanten der Krystalle zu schliessen, hat die Illurinsäure ein hohes Brechungsvermögen (einfache Brechung).

Krystalloptische Verhältnisse. (Doppelbrechung).

1. Schwach doppelbrechend.
2. Optisch einaxig.
3. Optisch positiv.

Die vorliegenden Krystalle zeigen also sowohl in Bezug auf ihre Winkel, wie auch in Bezug auf ihre optischen Verhältnisse alle, dem hexagonalen Krystallsystem zukommenden, charakteristischen Eigenschaften. Sie haben meist hemiedrische, zurücktretend auch holoedrische Ausbildung.“

Die bei den unreinen Krystallen vorkommenden grossen Differenzen sind wohl schwerlich nur durch Verunreinigung von amorphen Substanzen zu erklären, wahrscheinlich sind sie durch in geringer Menge vorhandene, fremde, krystallinische Körper verursacht. Umney hat ja ausser der Säure vom Schmelzpunkt 124° noch eine krystallinische Säure mit dem Schmelzpunkt 150° beobachtet. Uns ist es nicht gelungen, andere Substanzen als die Illurinsäure in krystallinischer Form zu isolieren, obwohl ein später unter Salzen erwähntes Natriumsalz vielleicht von einer anderen Säure herrührt.

Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmung.

Da die Säure sich beim Erhitzen so leicht verändert, wurde sie für die Elementaranalysen längere Zeit fein pulverisiert im Exsiccator über Schwefelsäure gehalten. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

a) I.	0,2102 g	Substanz	lieferten	0,5861 g CO_2	und	0,1704 g H_2O
II.	0,1971 „	„	„	0,5477 „ „	„	0,1582 „ „
III.	0,2064 „	„	„	0,5731 „ „	„	0,1679 „ „
IV.	0,2164 „	„	„	0,5987 „ „	„	0,1750 „ „
b) V.	0,1517 „	„	„	0,4207 „ „	„	0,1260 „ „
VI.	0,1644 „	„	„	0,4558 „ „	„	0,1346 „ „
c) VII.	0,2049 „	„	„	0,5678 „ „	„	0,1696 „ „
VIII.	0,1779 „	„	„	0,4942 „ „	„	0,1435 „ „
IX.	0,1894 „	„	„	0,5253 „ „	„	0,1572 „ „

oder in Prozenten:

a)	I.	II.	III.	IV.	b)	V.	VI.	c)	VII.	VIII.	IX.
C	76,05	75,79	75,73	75,45	C	75,63	75,61	C	75,58	75,76	75,64
H	9,01	8,92	9,04	8,99	H	9,23	9,1	H	9,2	8,96	9,22

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{28}O_3$:
C 75,95
H 8,86.

Die unter a angeführten Zahlen beziehen sich auf das von dem Bodensatze von Illurinbalsam gewonnene Material, die unter b auf das von dem natürlichen Illurinbalsam, die unter c auf das von Maracaibobalsam dargestellte.

Um die Molekulargrösse zu ermitteln, wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Phenol, Konstante 70, gewählt. Die Bestimmungen lieferten folgende Zahlen:

Prozentgehalt	Gef. Molekulargewicht
I. 0,281	303,4
II. 0,710	222,9
III. 1,065	222,9.

Von diesen Zahlen würden die unter I angeführten leidlich mit der aufgestellten Formel $C_{20}H_{28}O_3$ (ber. Molekulargewicht 316) übereinstimmen, nach den unter II und III angeführten wäre die Molekulargrösse aber nur $^2/_3$ von diesem Werte. Folgende zwei Formeln:

$C_{18}H_{18}O_2$ und $C_{14}H_{20}O_2$, die sich auch nach den Analysenzahlen berechnen liessen, konnten hier in Betracht gezogen werden. Da die Zahlen bei steigender Konzentration eher zu hoch als zu niedrig ausfallen, waren wir anfangs geneigt, eine von diesen Formeln anzunehmen[1]), bis die Titrationen und die Analysen der Salze zeigten, dass die zuerst aufgestellte Formel die richtige war. Worauf dieses abnorme Verhalten beruht, kann ich nicht erklären.

Titration und Salzbildung.

Die Illurinsäure besitzt die Charaktere einer schwachen Säure. Sie löst sich in verdünnten Lösungen von Alkalien, Kalium- und Natriumkarbonat, wird aber beim Einleiten von Kohlensäure wieder ausgeschieden. Ebenso wird sie als Alkalisalz ausgefällt, wenn man konzentrierte Alkali- oder Kochsalzlösungen hinzufügt. Ammoniumkarbonatlösungen wirken in der Kälte nur wenig, mehr beim Erhitzen auf die Säure ein, es bildet sich in Form von kleinen Nadeln ein leicht zersetzliches, in Wasser unlösliches Ammoniumsalz. In Alkalibikarbonatlösungen ist die Säure unlöslich.

Die Titrationen wurden mit ½ normaler, alkoholischer Kalilösung vorgenommen. Lackmus eignet sich hierbei nicht als Indikator, weil Farbenumschlag schon eintritt, wenn man eine zur Bildung eines sauren Salzes erforderliche Menge Kali hinzugefügt hat[2]). Phenolphthalein giebt aber der Bildung normaler Salze entsprechende, scharfe Resultate.

1. 0,9680 g Säure neutralisierte bei der direkten Titration 6,15 ccm $^n/_2$ KOH-Lösung = 0,1722 g KOH, oder in Prozenten 17,79%. Die Formel $C_{20}H_{28}O_3$ verlangt für das Kalisalz $C_{20}H_{27}O_3K$: 17,72% KOH.

Um zu sehen, ob die Säure beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von Kali mehr davon zu binden vermag, wurde noch folgender Versuch gemacht:

2. 1,0476 g Säure wurde mit 21,5 ccm $^n/_2$ KOH-Lösung versetzt und 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Bei der Rücktitration wurden 14,8 ccm $^n/_2$ H_2SO_4 verbraucht, d. h. es waren zur Sättigung 6,7 ccm $^n/_2$ KOH-Lösung = 17,9% KOH erforderlich. Das Resultat war ganz dasselbe wie im vorigen Falle, es hatte keine Verseifung stattgefunden. In dem Molekül sind also weder Ester- noch

---

[1]) Vergleiche Tschirch, Die Harze etc., S. 298, wo auch die Formel $C_{21}H_{30}O_3$ diskutiert wird.

[2]) Aehnliche Verhältnisse bei der Laricinolsäure, Arch. d. Pharm. 238, 1900, S. 404.

Lactongruppen vorhanden. Die Ergebnisse der Titrationen stimmen übrigens mit der Formel $C_{20}H_{28}O_3$ sehr gut überein.

Bei dem schwach sauren Charakter der Illurinsäure war es anzunehmen, dass Wasser auf die Salze hydrolytisch zersetzend einwirken sollte. Dieses wurde auch durch folgenden Versuch experimentell nachgewiesen. 0,8406 g in Alkohol gelöste Illurinsäure wurde möglichst genau mit $^{n}/_{2}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert. Hierzu wurden 5,3 ccm verbraucht. Die Lösung, die sehr schwach rote Farbe besass, wurde auf dem Dampfbade erhitzt, bis der Alkohol möglichst verjagt war und der Rückstand dann mit viel Wasser aufgenommen. Es entstand eine intensiv rot gefärbte, opalescierende Lösung, in welcher zahlreiche, amorphe, farblose Partikelchen herumschwammen. Bei der Rücktitration wurden 4,5 ccm $^{n}/_{2}$ H_2SO_4 verbraucht, d. h. durch den Einfluss des Wassers war das normale Salz in freies Alkali und saures Salz, resp. freie Säure zerlegt worden.

Wenn man die ganz reine Säure aus einer Lösung in Aether mit wenig Sodalösung ausschüttelt und die abgetrennte Lösung von illurinsaurem Natrium nach dem Verjagen des gelösten Aethers mit viel Wasser verdünnt, so kommt es bisweilen vor, dass die reine Säure nach einigem Stehen als ein farbloses Krystallmehl sich abscheidet.

Salze.

Von den Alkalisalzen konnte nur das Natriumsalz in analysenreiner Form gewonnen werden. Das Ammoniumsalz lässt sich leichter darstellen, ist aber so unbeständig, dass man es nicht reinigen kann. Leitet man nämlich einen Strom sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas in eine wasserfreie, ätherische Lösung der Säure, so erstarrt das Ganze bald zu einer Gallerte von langen, biegsamen Nadeln, welche schon beim Verdampfen des Aethers alles Ammoniak verlieren unter Zurücklassen der reinen Säure. Wahrscheinlich liegt hier das neutrale Salz vor.

Natriumsalz $C_{20}H_{27}O_3Na + (6\,H_2O?)$ [1]. Versetzt man eine Lösung der Säure in 1% Natronlauge mit einem Ueberschusse von Natriumhydrat, so fällt dieses Salz in voluminösen, weissen Flocken aus, die sich schnell zu Boden als eine amorphe, klebrige Schicht absetzen. Lässt man das Ganze in Ruhe, so kann man unter dem Mikroskope verfolgen, wie diese amorphe Schicht allmählich im Verlaufe von einigen Tagen in eine krystallinische Masse von kleinen, biegsamen Nadeln übergeht. Nach Absaugen der Mutterlauge bleibt auf dem Filter eine perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende Krystallmasse zurück, die nach möglichst gutem Abtrocknen zwischen Filtrierpapier aus einem Gemische von Alkohol und Aether umkrystallisiert werden kann. Beim längeren Stehen in der Kälte scheiden sich blättchenförmige Krystalle ab, die sich beim geringen Erwärmen, schon bei Zimmertemperatur, wieder sofort auflösen. Nachdem die Mutterlauge durch schnelles Abpressen in der Kälte zwischen Filtrierpapier entfernt worden ist, bekommt man sie in Form von äusserst dünnen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen.

---

[1] Bei der Berechnung sowohl von diesem, wie von dem folgenden Natriumsalze war in Keto „Ueber die Harze der Kopaivabalsame“, Akademische Abhandlung, Helsingfors 1901, ein Fehler begangen worden, der hiermit berichtigt werden mag. Keto.

0,4116 g von diesen möglichst scharf zwischen Filtrierpapier getrockneten Krystallen wurden bis zur Gewichtskonstanz bei einer Temperatur von 110° gehalten. Das Salz hatte während dessen einen schwachen Stich ins Gelbe angenommen. Gewichtsabnahme 0,1044 g, entsprechend 25,36%. In diesen entwässerten Krystallen wurde dann das Natrium als Na_2SO_4 bestimmt.

0,3034 g gaben 0,0628 g Na_2SO_4 = 0,0203 g Na = 6,69 % Na.

Berechnet für die Formel

$C_{20}H_{27}O_8Na$:	$C_{20}H_{27}O_8Na + 6\,H_2O$:
6,8 % Na	24,2 % H_2O.

Das reine Salz löst sich in Wasser schwer und unter Zersetzung, setzt man aber eine Spur Alkali hinzu, so löst es sich leicht.

Silbersalz. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer solchen von Silbernitrat und fügt vorsichtig Ammoniak tropfenweise hinzu, so entsteht ein Silbersalz als weisse, amorphe flockige Fällung. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, löst sich dagegen äusserst leicht in Aether und Ammoniak. Wegen der reduzierenden Eigenschaften der Säure war es nicht möglich das Salz in analysenreiner Form zu erhalten, es schwärzte sich beim Trocknen.

0,1514 g bei 110° C. getrocknetes Salz ergab 0,0366 g Ag = 24,17% Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{27}O_8$ Ag:

25,53% Ag.

Es war folglich ein normales Salz gebildet worden.

Baryumsalz $(C_{20}H_{27}O_8)_2Ba + (4\,H_2O\,?)$. Dieses Salz ist für die Illurinsäure am meisten charakteristisch. Schüttelt man eine ätherische Lösung der Säure mit Barytwasser, so fangen nach einigen Minuten hier und da einzelne Nadeln an sich zu bilden und plötzlich erstarrt die ganze Aetherschicht in ein Netzwerk von in einander verflochtenen, äusserst dünnen, verzweigten Nadeln. Diese sind auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und können daraus gut umkrystallisiert werden. So gereinigt stellen sie eine blendend weisse Masse von äusserst kleinen, verfilzten Nadeln dar.

0,5184 g des zwischen Filtrierpapier gut getrockneten Salzes verlor beim Erhitzen auf 110° an Gewicht 0,0491 g = 9,47%. Geringe Gelbfärbung war gleichzeitig eingetreten. 0,4208 g der entwässerten Krystalle gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1237 g $BaSO_4$ = 0,0727 g Ba = 17,28% Ba.

Berechnet für
$(C_{20}H_{27}O_8)_2Ba$: $(C_{20}H_{27}O_8)_2Ba + 4H_2O$:
17,86% Ba. 8,58% H_2O.

Infolge der Darstellungsmethode war vielleicht gleichzeitig saures Salz in minimaler Menge gebildet worden und davon konnte leicht eine Spur mitgerissen worden sein. Dieses würde erklären, warum der Baryumgehalt ein wenig zu niedrig ausgefallen ist.

Bleisalz $(C_{20}H_{27}O_8)_2Pb$. Eine verdünnte alkoholische Lösung der Illurinsäure wird von alkoholischer Bleiacetatlösung nicht gefällt, eine konzentrierte giebt aber dieses Salz in Form von feinen, weissen Nädelchen. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform können sie weiter gereinigt werden.

1,0146 g der so gereinigten und zwischen Filtrierpapier gut abgepressten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 110° an Gewicht 0,0056 g = 0,55%. Das Salz enthält folglich kein Krystallwasser. 1,0074 g der getrockneten Krystalle gaben beim Veraschen und Behandeln mit Essigsäure 0,1268 g Pb und 0,1283 g PbO, oder zusammen 0,2459 g Pb = 24,4% Pb.

Berechnet für $(C_{20}H_{27}O_8)_2Pb$:
24,73% Pb.

Andere Salze ist es nicht gelungen krystallinisch zu erhalten. Versucht man das Baryumsalz durch doppelte Umsetzung darzustellen, indem man eine Lösung von Baryumchlorid zu einer Lösung von Illurinsäure in Natronlauge fügt, so erhält man ein äusserst voluminöses, amorphes Pulver, das nur spurenweise in das oben beschriebene, krystallinische Baryumsalz zu bringen ist. Die Hauptmenge ist wahrscheinlich ein saures Salz. Aehnlich verhalten sich die Bleisalze. Das in alkoholischer Lösung dargestellte Salz ist schön krystallinisch, giesst man aber eine alkoholische Lösung des Salzes in Wasser, so entsteht ein völlig amorphes, in Alkohol unlösliches Salz.

Die Alkalisalze ausgenommen, sind die Salze der Illurinsäure in Wasser gar nicht, in Alkohol und Petroläther sehr schwer löslich. Aether und Benzol lösen auch sehr wenig, in Chloroform lösen sich dagegen alle, sowohl normale als saure leicht.

Wie schon oben beim Besprechen des Illurinbalsams erwähnt wurde, schied sich einmal beim Stehen einer Lösung der Rohsäuren in Soda ein schön krystallinisches Natriumsalz in geringer Menge ab.

Das Salz wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und so in Form von langen glänzenden, steifen Nadeln gewonnen. Wegen der geringen Menge wurde das Salz nicht zerlegt, sondern nur eine Krystallwasser- und Natriumbestimmung gemacht.

0,3996 g verloren beim Erhitzen bei 110° an Gewicht 0,0976 g = 24,43%. 0,294 g des entwässerten Salzes gaben 0,0428 g Na_2SO_4 = 0,0139 g Na = 4,73% Na.

Es ist wahrscheinlich, dass man hier mit dem von Umney erwähnten Salze von der bei 150° schmelzenden Säure zu thun hat.

Aetherarten der Säure, Isomere Säure.

Um einen Einblick in die Natur der drei im Molekül vorhandenen Sauerstoffatome zu gewinnen, ging unser nächstes Bestreben darauf Acyl- oder Alkylderivate darzustellen. Die Resultate fielen aber meistens negativ, stets unbrauchbar aus.

Die Darstellung eines Acetylproduktes wurde sowohl durch Behandeln mit Acetylchlorid, als auch nach der Methode mit Essigsäureanhydrid von Liebermann und der von Einhorn und Hollandt[1]) versucht, stets aber ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang die Darstellung eines Benzoylderivates; weder nach der Schotten-Baumann'schen Methode, noch nach der von Einhorn und Hollandt[2]) wurden krystallinische Produkte erhalten. In beiden Fällen, sowohl bei der Acetylierung, als der Benzoylierung entstanden nur dünnflüssige Schmieren, aus denen nach längerem Stehen ein Teil der Säure sich wieder krystallinisch ausschied.

Die Behandlung der Illurinsäure in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung mit Kali und Methyl- resp. Aethyljodid führte auch stets zu amorphen, klebrigen Produkten, die auf keine Weise krystallinisch zu erhalten waren. Diese Substanzen zeigten neutrale Reaktion, so dass es möglich ist, dass sie wirklich als Alkyläther aufzufassen sind. Beim längeren Stehen färbten sie sich gelb und fingen an ranzig zu riechen.

Leitet man unter gleichzeitiger Abkühlung trocknes Salzsäuregas in eine Lösung der Illurinsäure in absolutem Alkohol, so findet keine nennenswerte Reaktion statt, die Lösung färbt sich mehr oder weniger rotbraun, die Säure scheidet sich aber beim Giessen in Wasser grösstenteils unverändert wieder aus. Erhitzt man aber gleichzeitig, so geht der Hauptteil in ein amorphes, braunes Harz, ein kleiner Teil in eine isomere Säure über.

5,0 g Säure wurden in 50 g heissem, absoluten Alkohol gelöst, in die noch heisse Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Am besten unterbricht man die Operation nach etwa einer halben Stunde, wenn die Lösung anfängt sich dunkel zu färben. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Eiswasser gegossen. Es fiel eine rötlichweisse, körnige Masse aus, die gut ausgewaschen und zur weiteren Reinigung in Aether gelöst wurde. Beim Schütteln der rötlich gefärbten Lösung mit Soda ging alles in die Sodalösungen über. Diese wurden vereinigt und auf dem Dampfbade ziemlich stark konzentriert. Nach dem Erkalten schied sich nach und nach ein Natriumsalz in mehrere Centimeter langen, schönen Nadeln aus. Diese wurden gesammelt, getrocknet und in verdünnter Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern fiel die freie Säure in Form von blendend weissen, voluminösen Flocken aus. Aus einer vorsichtig mit Wasser versetzten, alkoholischen Lösung konnte sie in zu Rosetten vereinigten, schönen Nadeln oder Blättchen erhalten werden. Die Substanz war chlorfrei. Mit Ausnahme von Eisessig war sie in allen organischen Lösungsmitteln, auch Petroläther, leicht löslich. Die längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz schmolz ziemlich scharf bei 108°—109°. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

---

[1]) Liebig's Annal. 301 (1898), S. 95 ff.

[2]) Liebig's Annal. 301 (1898), S. 95 ff.

I. 0,1730 g Substanz lieferten 0,4783 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.
II. 0,1729 „ „ „ 0,4786 „ „ „ 0,1399 „ „
III. 0,1619 „ „ „ 0,4478 „ „ „ 0,1313 „ „

	oder in Prozenten:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{28}O_3$:
C	75,40	75,49	75,43	75,95%
H	9,02	8,99	9,01	8,86 „

Die Zahlen für Kohlenstoff sind zwar im Vergleich zu den berechneten ein wenig zu niedrig ausgefallen, wir glauben jedoch annehmen zu können, dass hier eine mit der Illurinsäure isomere Säure vorliegt. Ein ähnlicher Fall ist nämlich von Vesterberg bei der Dextropimarsäure[1]) beobachtet worden. Die Ausbeute war so gering, ca. 6—8% des Ausgangsmaterials, dass wir die Formel durch weitere Derivate nicht stützen konnten. Die Säure kann auch durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Illurinsäure mit konzentrierter Salzsäure dargestellt werden, in diesem Falle ist die Ausbeute noch geringer.

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid.

In der Hoffnung, ein krystallinisches Chlorid zu gewinnen, wurde die einem Molekül entsprechende Menge Illurinsäure mit einem Molekül entsprechender Menge Phosphorpentachlorid innig verrieben und über Nacht in den Exsiccator gestellt. Am folgenden Morgen war alles verflüssigt und dunkelgrün gefärbt. Petroläther löste einen Teil davon mit gelber

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX (1886), S. 2174.

Farbe, der Rest war mit dunkelbrauner Farbe in Aether löslich. Nach dem Verdampfen des Aethers schied sich aus der zurückbleibenden, amorphen Masse nach und nach ein wenig unangegriffene Illurinsäure ab, sonst waren weder in dem einen, noch in dem anderen Anteil Krystalle zu bemerken. Die Säure war grösstenteils in dunkel gefärbte amorphe Harze verwandelt worden. Um die Heftigkeit der Reaktion zu vermindern, wurde das Phosphorpentachlorid mit niedrig siedendem, trocknen Petroläther übergossen und in demselben Lösungsmittel gelöste Illurinsäure unter Abschluss der Feuchtigkeit hinzugefügt, das Resultat war ebenso schlecht.

Auch der Versuch ein Jodid durch Umsetzung mit PJ_3 zu gewinnen, lieferte ein wenig befriedigendes Resultat. Hier schied sich zwar eine krystallinische Substanz in kleinen, quadratischen Blättchen ab, die Menge war aber so gering, dass an eine Reindarstellung nicht zu denken war.

Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält sich die Illurinsäure ziemlich indifferent. Die Säure bleibt bei den Versuchen meistens unangegriffen, nur in sehr geringer Menge entstehen harzartige Reaktionsprodukte. Karbonylgruppen waren somit auf diesem Wege nicht nachweisbar. Ebenso wenig gelangt es Methoxyl-, resp. Aethoxylgruppen nach der Zeisel'schen Methode nachzuweisen. Der Versuch, ein Amid durch Erhitzen des schon erwähnten, schnell abgepressten Ammoniumsalzes im zugeschmolzenen Rohr auf 200° darzustellen, gab auch ein negatives Resultat.

Verhalten gegen Säuren.

Verdünnte Säuren wirken weder in der Kälte, noch beim Erhitzen auf die Illurinsäure merkbar ein. Anders verhält es sich mit den konzentrierten, gegen welche sie ausserordentlich empfindlich ist. Die Einwirkung der Salzsäure ist schon oben bei den Aetherarten besprochen worden. Da der niedrige Wasserstoffgehalt das Vorhandensein eines aromatischen Kerns im Molekül möglich erscheinen liess, wurden Versuche gemacht, die Säure zu nitrieren oder zu sulfonieren, um dadurch vielleicht reaktionsfähigere Derivate zu erhalten. Konzentrierte und rauchende Salpetersäure führen die Illurinsäure schon in der Kälte in schön orange gefärbte, amorphe Körper von stark saurer Natur über. Dieselben Produkte erhält man auch, wenn man die Säure in Eisessig löst und dann vorsichtig Salpetersäure hinzutröpfelt. Nach dem Auswaschen erwiesen sich diese Substanzen stickstofffrei und waren also wohl nur als Oxydationsprodukte zu betrachten.

Aehnlich verhält sie sich gegen konzentrierte Schwefelsäure. Lässt man konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte auf Illurinsäure einwirken, so entsteht unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure eine intensiv blutrot gefärbte Lösung. Erhitzt man diese, so färbt sie sich noch dunkeler. Die dabei gebildeten, amorphen, rotbraun gefärbten Substanzen besitzen stark sauren Charakter, sind aber schwefelfrei. Krystallinisch sind sie auf keine Weise zu erhalten. Es handelt sich wahrscheinlich auch hier um Oxydationsprodukte.

Jodzahl, Einwirkung von Brom.

Die Jodzahl wurde nach dem v. Hübl'schen Verfahren[1]) bestimmt.

I. 0,4887 g Substanz absorbierten 0,7815 g Jod.
II. 0,4944 „ „ „ 0,7980 „ „

oder in Prozenten (Jodzahl):
I: 159,6.
II: 161,4.

Berechnete Jodzahl unter Annahme von zwei Aethylenbindungen für $C_{20}H_{28}O_8$: 160,3.

Die erhaltenen Zahlen würden auf das Vorhandensein von zwei Aethylenbindungen in dem Molekül deuten. Zu demselben Resultate führt auch das Studium des Bromadditionsvermögens. Es dauerte lange, bis wir die Bildung eines Bromadditionsproduktes wirklich feststellen konnten. Tröpfelt man Brom zu einer Lösung von Illurinsäure in Chloroform oder Eisessig, so entsteht, auch beim Abkühlen mit Eis, schon beim ersten Tropfen eine deutliche Grünfärbung, die beim weiteren Zusatze immer dunkeler wird. Schon von Anfang an sind Dämpfe von Bromwasserstoff bemerkbar. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels blieben dunkelgrün gefärbte, klebrige Substanzen zurück, die auf keine Weise krystallinisch zu bekommen waren.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man Brom unter Eiskühlung in eine alkoholische Lösung der Säure tröpfelt. Das Brom wird ganz entfärbt, bis man eine 4 Atomen entsprechende Menge hinzugefügt hat, dann erst färbt sich die Flüssigkeit gelb. Das Bromderivat fällt zwar beim Eingiessen in Eiswasser schön weiss aus, zersetzt sich aber beim Trocknen zu einer dunkelbraun gefärbten, klebrigen Masse. Da es nicht gelang, diese Substanz rein zu erhalten, wurde die addierte Brommenge direkt gewogen, indem die Lösung sowohl vor, als nach dem Bromzusatze gewogen wurde.

In einem kleinen Messkolben mit Glasstöpsel wurden 0,990 g Illurinsäure in 30,685 g Alkohol gelöst und alles genau abgewogen; nachher wurde Brom unter Eiskühlung tropfenweise bis zur schwachen

---

[1]) H. Meyer, Anl. z. quantitativ. Bestimmung d. organ. Atomgruppen. Berlin 1897, S. 104 ff.

Gelbfärbung hinzugefügt und alles wieder gewogen. Gefundene Gewichtszunahme 1,02 g, berechnet für 4 Atome Brom 1,003 g.

Das Resultat stimmt mit der Jodzahl überein, die Säure scheint also zwei Aethylenbindungen zu enthalten.

Cholesterinreaktionen.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermafsen:

1. Liebermann'sche Reaktion. Färbung: ein schnell vorübergehendes Farbenspiel in orange-, rot-, purpurblau, welche Farbe einige Minuten bestehen bleibt, um dann allmählich in ein dauerhaftes Grün überzugehen.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Die Schwefelsäure färbt sich dunkel rotbraun, Chloroform beinahe farblos, keine Fluorescenz.

Verhalten gegen Alkalien.

Gegen Alkalien ist die Säure ausserordentlich resistent. Alle Versuche, durch Kochen mit Kali in wässeriger und alkoholischer Lösung, oder mit Natriumalkoholat eine Spaltung zu erreichen, waren erfolglos, die Säure wurde nicht angegriffen. Auch die Kalischmelze hatte keine Einwirkung, es bildete sich nur ein obenauf schwimmendes Kaliumsalz, welches beim Ansäuern die unveränderte Substanz wieder ausschied. Auch in dieser Beziehung verhält sich die Säure also ganz wie die Koniferenharzsäuren.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Ebenso resistent wie gegen Alkalien ist die Illurinsäure gegen Reduktionsmittel. Natrium und Alkohol, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und Essigsäure, Natriumamalgam, alle bleiben ohne Einwirkung. Mit Jodwasserstoffsäure bildet sich beim geringen Erwärmen eine amorphe Schmiere. Diese Resistens ist umsomehr eigentümlich, als man erwarten konnte, dass die Aethylenbindungen leicht angreifbar wären.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Die Beckmann'sche Chromsäuremischung ist ohne Einwirkung auf die Illurinsäure. Es bildet sich ein grüngefärbtes, auf der Oberfläche schwimmendes, amorphes Chromsalz, das beim Zerlegen die unveränderte Säure wieder ausscheidet. Braucht man ein Gemisch mit konzentrierterer Schwefelsäure, so bilden sich ähnliche Produkte wie bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure allein.

Brom in alkalischer Lösung führt die Säure in eine farblose, amorphe, sauer reagierende Substanz über, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist.

Eine alkalische Lösung der Säure entfärbt schon in der Kälte sofort Kaliumpermanganat. Setzt man soviel Permanganat hinzu, als ungefähr einem Atom Sauerstoff entspricht, so werden, neben unveränderter Substanz, hauptsächlich Fettsäuren, Ameisen-, Essigsäure, und in Wasser unlösliche, sauer reagierende, amorphe Körper gewonnen. Kohlensäure und Oxalsäure entstehen in kaum nachweisbarer Menge. Fügt man dagegen soviel Permanganat hinzu, dass die Farbe einige Minuten bestehen bleibt, so wird das Molekül ganz zerstört. Es bilden sich dann viel Oxal- und Kohlensäure und Fettsäuren, darunter reichlich Ameisen- und Essigsäure, nur in geringer Menge eine in heissem Wasser lösliche, feste Substanz. Diese konnte durch mehrmaliges Auflösen in siedendem Wasser von begleitenden, braunen Schmieren befreit werden und fiel dann in Form von runden, farblosen Körnchen oder Blättchen aus, die unter dem Mikroskope bisweilen eine nabelförmige, zentrale Vertiefung und radiäre Streifung zeigten. Der Körper war in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Petroläther garnicht löslich. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer. Aus keinem von diesen Lösungsmitteln gelang es jedoch die Substanz krystallinisch zu erhalten, ebenso waren alle Versuche krystallinische Salze darzustellen erfolglos. Bei 110° getrocknetes Material schmolz ziemlich scharf unter Bräunung bei 194°. Die Elementaranalysen gaben nicht genau mit einander übereinstimmende Resultate, so dass wahrscheinlich ein Gemisch vorlag. Bei der Titration mit $^{n}/_{2}$ Kalihydratlösung wurde sowohl eine Säure-, als Esterzahl erhalten, was auf Lactongruppen schliessen lässt. Die Bestimmung der Jodzahl gab ein negatives Resultat, was ja auch zu erwarten war, da die doppelten Bindungen bei der Oxydation mit Permanganat leicht angegriffen werden.

Bei der Oxydation waren somit, neben festen in heissem Wasser löslichen Substanzen in sehr geringer Menge, hauptsächlich Oxalsäure, Kohlensäure und Fettsäuren, darunter viel Ameisen- und Essigsäure, entstanden. Leider waren auch diese Ergebnisse nicht im geringsten Maſse geeignet uns Klarheit über die Konstitution der Illurinsäure zu verschaffen. Das Material war unterdessen so stark zusammengeschmolzen, dass an weitere Versuche in dieser Richtung nicht zu denken war.

Anhang.

„Copaivasäure“ des Handels.

Eine Probe krystallinischer „Copaivasäure“ von der Firma C. Haaf in Bern wurde auch in Untersuchung gezogen. Sie stellte ein grauweisses, von grösseren Krystallfragmenten durchsetztes Krystallmehl dar, dessen Lösungen eine braungelbe Farbe besassen. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol, in welchem Lösungsmittel die Substanz ziemlich schwer löslich war, konnte sie in ganz farblosen, rektangulären Tafeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag ein wenig höher, als die früheren Autoren angegeben haben, nämlich bei 132° C. Gegen Alkali verhielt sie sich ganz indifferent. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,1949 g Substanz lieferten 0,5805 g CO_2 und 0,2104 g H_2O

	oder in Prozenten:	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:
C	81,23	81,08 %
H	12,0	11,71 „

Die Substanz ist wahrscheinlich mit dem von **Mach** untersuchten und von ihm als Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{28}OH$ angesprochenen **Metacholestol**[1]) identisch. Aus einem von der Firma **Gehe & Cie.** in Dresden gütigst gelieferten Bodensatze von Gurjunbalsam wurde dieselbe Substanz in grösserer Menge gewonnen. Da sie jedenfalls weder mit den Harzsäuren, noch mit den Copaivabalsamen etwas gemeinsam hat, wurde die Untersuchung nicht weiter geführt[2]).

Resultate.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende: In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zeigen die Copaiva- und Illurinbalsame grosse Uebereinstimmung mit den Koniferenharzbalsamen[3]) und bestehen wie diese aus Gemischen von ätherischen Oelen, Resenen, sogenannten Harzsäuren und geringen Mengen Bitterstoff. Diese Körper sind mit einander so innig gemischt, und der eine in der Lösung des anderen so leicht löslich, dass es nicht möglich ist, genaue Angaben über die relativen Mengenverhältnisse zu liefern. Die ätherischen Oele machen jedenfalls stets den überwiegenden Hauptteil aus, die indifferenten Harze kommen nur in geringer Menge vor, der Gehalt an Harzsäuren kann von ca. 10 %, bei der Parasorte bis ca. 30—40 % des ganzen Balsams bei der Maracaibosorte betragen. Durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung successive mit Ammonium- und Natriumkarbonat können diese Harzsäuren in zwei Fraktionen getrennt werden. Nur beim Parabalsam sind diese ungefähr gleich gross und liefern beide krystallinische Produkte, sonst nehmen die Ammoniumkarbonatlösungen sehr wenig und nur amorphe Substanzen auf, in die Sodalösungen geht der Hauptteil. Dieser enthält krystallinische Körper in kleiner Menge. Bei allen Proben war stets ein kleiner Teil der amorphen Harzsäuren in Petroläther unlöslich und zeigte in Lösung stark grüne Fluorescenz. Die indifferenten Harzkörper, die sogenannten Resene, sind äusserst schwierig von ätherischem Oele zu befreien und verhalten sich ganz amorph.

---

[1]) Monatshefte f. Chemie, Bd. XV (1894), S. 643—44.

[2]) Nach Abschluss der Arbeit erhielt ich von Herrn Dr. **Hirschsohn** beträchtliche Mengen dieses Körpers unter dem Namen „Gurjunsäure". Die Substanz soll nun studiert werden. **Tschirch.**

[3]) Vergl. **Tschirch** und **Weigel**, Ueber den Harzbalsam von Larix dec. (Arch. d. Pharm. 238 [1900], S. 387 ff.). **Tschirch** und **Weigel**, Ueber den Harzbalsam von Abies pectinata (ebenda 238, S. 411 ff.). **Brüning**, Ueber den Harzbalsam von Abies canadensis, Picea vulgaris und Pinus Pinaster, Dissert. Bern 1900.

Die Illurinbalsame zeigen mit den echten Copaivabalsamen so grosse Uebereinstimmung, dass wahrscheinlich ist, dass sie von einer nahe verwandten Art stammen.

Folgende krystallinische Harzsäuren sind erhalten worden:

Aus Parabalsam:

1. Eine in Ammoniumkarbonatlösung übergehende, in zugespitzten und quadratischen Blättchen krystallisierende Säure $C_{20}H_{32}O_3$. Schmelzpunkt 145—148°. Paracopaivasäure.

2. Eine in Ammoniumkarbonatlösung unlösliche, in zugespitzten Nadeln krystallisierende Säure $C_{18}H_{28}O_3$. Schmelzpunkt 111—112°. Homoparacopaivasäure.

Aus Maracaibobalsam:

1. Aus einem Bodensatze eine in zugespitzten Prismen krystallisierende Substanz $C_{11}H_{16}O_2$ (eventuell $C_{16}H_{24}O_3$ oder $C_{22}H_{32}O_4$). Schmelzpunkt 89—90°. β-Metacopaivasäure.

2. Aus einer anderen Balsamprobe die in hexagonalen Pyramiden oder Blättchen krystallisierende Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$. Schmelzpunkt 128—129°.

Aus Illurinbalsam:

Aus zwei Proben wurde die oben erwähnte Illurinsäure gewonnen.

Die Illurinsäure ausgenommen, kommen die anderen Säuren in so minimaler Menge vor, dass es nicht möglich war, die aufgestellten Formeln durch Derivate zu stützen. Die Illurinsäure ist optisch linksdrehend und dimorph. Sie reagierte in alkoholischer Lösung sauer und bildet mit den Basen Salze. Von diesen sind die Natrium-, Baryum- und Bleisalze krystallinisch, das Silbersalz ist amorph. Alle diese sind normal. Auch ein krystallinisches Ammoniumsalz kann leicht dargestellt werden, ist aber so unbeständig, dass es nicht analysiert werden konnte. Das Baryumsalz $(C_{20}H_{27}O_8)_2Ba + (4H_2O?)$ ist für die Säure charakteristisch und krystallisiert in langen, verzweigten Nadeln. Die Jodzahl und das Bromadditionsvermögen lassen auf zwei Aethylenbindungen im Molekül schliessen. In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten nähert sich die Säure den Koniferenharzsäuren, speziell der Pimarsäure. Wie diese bildet sie ein in Aether leicht lösliches Silbersalz und ein äusserst unbeständiges Ammoniumsalz, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung nicht esterifiziert, sondern geht in eine isomere Säure über und giebt schliesslich charakteristische Färbungen bei den Cholesterinreaktionen. Verschiedene andere Aehnlichkeiten könnten hier angeführt werden. Es gelingt nicht Nitro- oder Sulfonsäurederivate darzustellen. Von den Koniferenharzsäuren unterscheidet sie sich durch ihre Fähigkeit in alkalischer Lösung Silbersalze zu reduzieren. Bei den Reaktionen entstehen gewöhnlich amorphe, harzartige Produkte, so dass es nicht möglich war, weder über die in dem Molekül vorhandenen Sauerstoffatome, noch über die innere Konstitution einige Klarheit zu gewinnen.

Die von Umney und Peinemann in verschiedenen Illurinbalsamproben beobachteten, bei 124°, resp. 122° — 128° schmelzenden, krystallinischen Säuren sind wahrscheinlich Illurinsäure in mehr oder weniger reinem Zustande gewesen. Sie scheint ein konstanter Bestandteil dieser Balsame zu sein. Ob die von Fehling studierte Oxycopaivasäure damit identisch oder nur isomer ist, muss unentschieden bleiben. Die Schmelzpunkte liegen nicht weit auseinander, auch die Salze und das Verhalten gegen Alkalien zeigen grosse Uebereinstimmung. Ein Umstand spricht gegen die Identität dieser beiden Säuren. Von einer reduzierenden Eigenschaft wird bei der Oxycopaivasäure nichts erwähnt, so dass man annehmen muss, das sie solche nicht besitze, da sie bei der Darstellung des Silbersalzes der Aufmerksamkeit kaum hätte entgehen können.

Die Schweitzer-Rose'sche Copaivasäure und die Strauss'sche Metacopaivasäure sind nicht wiedergefunden worden.

Vergleicht man die Angaben früherer Autoren mit einander und mit den Ergebnissen vorliegender Arbeit, so ist es auffallend, dass verschiedene Proben von derselben Handelssorte ganz verschiedene krystallinische Produkte geliefert haben. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse bei den Copaifera-Arten wie bei den Coniferen, dass verschiedene Spezies verschiedene krystallinische Säuren produzieren. Jede Balsamsorte wird nun von einem sehr ausgedehnten Gebiete und wahrscheinlich nicht stets von einer und derselben Art gesammelt. Es kann so vorkommen, dass z. B. einige Maracaibobalsamproben von dieser, andere von einer anderen Copaifera-Art stammen und folglich verschiedene Harzsäuren liefern können. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, muss der von **Tschirsch** bei dem Studium der Coniferenharze eingeschlagene Weg, „nicht die in ihrer Provenienz stets unsicheren Handelsprodukte, sondern die Harzprodukte ganz bestimmter Bäume der Untersuchung zu Grunde zu legen“ betreten werden.

Eine ausführliche Arbeit über vorstehende Untersuchungen, in der auch die weitschichtige Litteratur des Gegenstandes[1]) berücksichtigt wird, erscheint gesondert im Druck.

Beiträge zur Kenntnis des Emulsins.

Von Dr. G. Heut.

(Eingegangen den 1. IX. 1901.)

Bekanntlich waren es Liebig und Wöhler, welche im Jahre 1837 die Beobachtung machten, dass das von Robiquet und Boutron (1830) aus den Samen der bitteren Mandeln dargestellte Amygdalin unter der Einwirkung einer ebenfalls in den Mandelsamen vorhandenen eiweissartigen Substanz, des Emulsins, unter Aufnahme von Wasser eine Spaltung in Blausäure, Benzaldehyd und Dextrose erleidet. Thomé[2]) vertrat (1865) die Ansicht, dass das Emulsin nur in den Samen der bitteren Mandeln sich finde und dort auf die Fibrovasalbündel der Kotyledonen beschränkt sei; Johannsen fand es (1887) auch in den süssen Mandeln. In der Folge wurde das Vorkommen des Emulsins oder eines analog wirkenden Enzyms in verschiedenen höheren Pflanzen und in einer grossen Anzahl von Akotyledonen beobachtet. Eingehend wurde die Gegenwart desselben von Guignard (1890) in den Blättern von *Prunus laurocerasus* studiert, während es derselbe in der botanisch nahestehenden *Cerasus lusitanica* nicht aufzufinden vermochte. Lutz (1897) beobachtete es in den Samen von *Malus Cydonia, Sorbus* und *Eriobothrya* (Pomaceen), wogegen es in den Samen von *Pirus, Crataegus* und *Mespilus* fehlen soll. Dieselben positiven Ergebnisse erhielt Hérissey[3]) mit den Samen von *Malus communis, Sorbus latifolia, Cydonia vulgaris* und *Eriobothrya japonica,* während sich sowohl die frische Rinde als auch die frisch getrockneten und entschälten Samen von *Pirus communis* Amygdalin gegenüber als unwirksam erwiesen. Hérissey erzielte auch positive Resultate mit der Rinde von *Juniperus communis*, negative mit den (freilich schon 10 Monate alten) Scheinbeeren desselben; auch in den jungen Zweigen von *Juniperus Sabina*, im Süssgras *(Glyeria fluitans)*, in den Beeren des Spargels, im Rhizom der Schmerwurz *(Tamus communis)*, in den Samen und Keimpflänzchen des Leins, des Epheus und der Sonnenblume entdeckte er ein Amygdalin spaltendes Ferment. Ferner spricht für die grosse Verbreitung der Emulsine der Umstand, dass viele Pflanzen bei der Destillation mit Wasser Blausäure liefern, die aus Glykosiden abgespaltet erscheint. Dies ist der Fall bei *Manihot utilissima, Rhamnus frangula, Lucuma mammosa, Chardinia xeranthemoides, Ximenia americana, Ipomoea dissecta, Linum usitatissimum, Arum maculatum, Ribes aureum, Aquilegia vulgaris, Gymnema latifolium,* Arten der Gattungen *Pangium* und *Hydnocarpus*, *Lasia* und *Cyrtosperma*, *Hydnocarpus inebrians, Echinocarpus Sigun,* den Samen von *Schleichera trijuga* und einer auf Mauritius häufig vorkommenden Abart von *Phaseolus lunatus.* Noch häufiger aber begegnet man diesem Fermente in den Pilzen und Flechten. Bourquelot entdeckte es im *Aspergillus niger,* Gérard gleichzeitig (1893) im *Penicillium glaucum.* Bourquelot konstatierte später dessen Gegenwart in 34 vorzugsweise auf Holz schmarotzenden Pilzen, Hérissey in 22 Pilzen und 11 Flechten, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

---

[1]) Vergl. über dieselbe auch Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter.

[2]) Reynolds Green-Windisch, Die Enzyme, Berlin 1901.

[3]) Hérissey, recherches sur l’émulsine, Lons-le Saunier 1899, pag. 20.

Bei der staunenswerten Energie, mit der einzelne dieser Kryptogamen Glykoside zerlegen, schien es mir am Platz, in dieser Richtung in der Nähe von Augsburg vorkommendes Material, welches ich der Güte des Herrn Kreisschulrates Britzelmayr verdanke, zu untersuchen. Hierbei wurde unter möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen gearbeitet, wie dieses von seite Bourquelot's und Hérissey's geschah.

I. Versuche mit *Polyporus Clusianus Britz.*

Dieser Löcherpilz wurde am 10. Juni d. J. auf einem Baumstrunk vegetierend im Vorgarten des Justizgebäudes dahier gesammelt. Nach 8 Tagen war er lufttrocken. Um einen helleren, der Titration leichter zugänglichen Auszug zu gewinnen, wurde eine braun gefärbte Zellschicht an seiner Oberfläche entfernt, sodann der Pilz mit Hilfe eines Reibeisens und hierauf in der Reibschale mit gewaschenem Seesand gut zerrieben. Mit dem Pulver stellte ich folgende Mischungen her:

A. *Polyp. Clus.* 2,0 g
kryst. Amygdalin 0,2
gesättigtes Thymolwasser 20,0.

B. *Polyp. Clus.* 2,0 g
Thymolwasser 20,0.

C. *Polyp. Clus.* 1,0 g
Coniferin 0,2
Thymolwasser 20,0.

D. *Polyp. Clus.* 1,0 g
Salicin 0,2
Thymolwasser 20,0.

E. *Polyp. Clus.* 2,0 g
Helicin 0,2
Thymolwasser 20,0.

F. *Polyp. Clus.* 1,0 g
Arbutin 0,2
Thymolwasser 20,0.

G. *Polyp. Clus.* 1,0 g
Populin 0,2
Thymolwasser 20,0.

H. *Polyp. Clus.* 1,0 g
Phloridzin 0,2
Thymolwasser 20,0.

Diese Mischungen wurden in Probegläsern ununterbrochen 60 Stunden lang im Thermostaten auf 35° erwärmt, dann wurde der Auszug nach Ersatz des verdunsteten Wassers filtriert.

In A. war schon nach 15 Minuten ein intensiver Geruch nach Blausäure wahrzunehmen. 5 ccm Fehling'sche Normallösung wurden durch 2,2 ccm des Auszuges zersetzt, 20 ccm enthielten demgemäss 0,227 g Dextrose. 0,2 g Amygdalin (mit 2 Mol. Krystallwasser) liefert 0,141 g Zucker; wie aus dem Versuch B hervorgeht, enthalten 2 g des Pilzes selbst 0,077 g desselben. Die Zersetzung des Glykosids war also vollständig. Thymol verhinderte bakterielle Beeinflussung.

B. diente zur Prüfung des Pilzes selbst auf einem Gehalt an Zucker. 5 ccm Fehling'sche Lösung forderten 13 ccm des Auszuges zur Zersetzung. 1 g des Pilzes enthält also 0,0384 g Zucker.

C. Die vom schwer löslichen Coniferin, welches fein zerrieben zugesetzt worden war, anfangs trübe Mischung klärte sich nach einigen Stunden, später erfolgte wieder eine Ausscheidung. Dieselbe Erscheinung beobachtete Bourquelot, als er Coniferin mit Aspergillus-Auszug digerierte. Derselbe hält den entstandenen Niederschlag für Coniferyl-Alkohol. 20 ccm des Auszuges enthielten 0,109 g Dextrose, der Pilz selbst giebt 0,0384; 0,2 g Coniferin geben bei vollständiger Hydrolyse 0,105 g. Demnach sind bei 60stündiger Digestion 66,7 % des Glykosids zerlegt worden.

D. Der Auszug färbte sich an der Luft dunkler; in 20 ccm desselben waren 0,139 g reduzierender Zucker enthalten. 0,2 g Salicin liefern 0,125 g Dextrose. In der angegebenen Zeit wurden 49,6 % Salicin zersetzt.

E. 4,6 ccm des gelb gefärbten Filtrates zersetzten 5 ccm Fehling'sche Lösung, in 20 ccm waren 0,108 g Zucker enthalten. Es musste also eine teilweise Zerlegung des Helicins stattgefunden haben.

F. Der an der Luft sich dunkler färbende Auszug gab ein gelbbraunes Filtrat; 20 ccm desselben enthielten 0,172 g Zucker, der Pilz selbst lieferte, wie erwähnt, 0,0384 g. Demnach wurden aus 0,2 Arbutin 0,133 g Zucker abgespaltet; die Zersetzung des Glykosids war vollständig.

G. Der gelbbraune Auszug enthielt nur wenig mehr Zucker, als auf Rechnung des Polyporus selbst zu setzen ist. Populin wurde durch das Polyporus-Ferment nicht zersetzt.

H. verhielt sich wie G. Demnach wird auch das Phloridzin nicht in seine Komponenten gespaltet.

Um zu prüfen, wie sich eine wässerige Lösung des Polyporus-Emulsins verhält, wurde ein nach B hergestellter Auszug verwendet; 10 ccm des Auszuges, entsprechend 1 g des Pilzes, wurden mit 10 ccm

Thymolwasser und 0,2 g Amygdalin bei 35° 60 Stunden lang digeriert. 4,1 ccm des Filtrates zersetzte 5 ccm Fehling'sche Lösung; demgemäss wurde wenig mehr als die Hälfte des Glykosides zersetzt.

Das Enzym des *Polyporus Clusianus Britz.* erweist sich demnach dem Amygdalin und Arbutin gegenüber als ausserordentlich wirksam; schwieriger zerlegt wird Coniferin, Salicin und Helicin, Populin und Phloridzin werden nicht angegriffen. Nachstehende Polyporusarten prüfte Hérissey[1]) lediglich auf ihr Verhalten zu Amygdalin. Aus den mitgeteilten Zahlen für Zucker berechne ich, dass *Polyporus Ribis* 100%, *P. resinosus* 95%, *P. brumalis* 91%, *P. picipes* 85% Amygdalin bei seinen Versuchen zerlegten. Von *Polyporus nummularis* verwendete derselbe einen wässerigen Auszug, dessen Wirksamkeit nur durch das Auftreten von Blausäure konstatiert wurde.

II. Versuche mit *Peltigera horizontalis Erh.*

Diese Flechte, gesammelt bei Zusmarshausen, wurde nach 3 Wochen in Arbeit genommen. Dieselbe vegetierte auf einem morschen Baumstamme und ging von dort auf die Erde nieder. Der auf der Erde sich ausbreitende Anteil wurde nach sorgfältiger Reinigung gesondert zu dem Versuche G verwendet.

A. *Peltig. horiz.* (m. Sand zerrieben) 2,0 g
Amygdalin 0,2
Thymolwasser 20,0.

B. *Peltig. horiz.* 2,0 g
Thymolwasser 20,0.

C. Auszug nach B 25 ccm
Amygdalin 0,2 g.

D. *Peltig. horiz.* 2,0 g
Thymolwasser 25,0
Glyzerin 25,0.

E. Auszug von D 25 ccm
Amygd. 0,2 g.

F. *Peltig. horiz.* 1,0 g
Thymolwasser 20,0
Diese Mischung wurde 20 Min. im Wasserbade erhitzt, dann hinzugesetzt:
Amygdalin 0,2.

G. *Peltig. horiz.* auf erdigem Substrate behandelt nach A.

A. Nach 48stündiger Digestion bei 35° zeigte das Filtrat starken Blausäuregehalt; die Menge des Zuckers betrug 0,120 g nach Abzug von 0,05 g, die der Kontrollversuch B als Bestandteil der Flechte selbst auswies. 85% Amygdalin wurden zerlegt.

C. Amygdalin mit dem Flechtenauszug B behandelt, wurde nicht zersetzt; auch in E unter der Einwirkung eines glyzerinhaltigen Auszuges waren nur Spuren von Cyanwasserstoff aufzufinden.

F. ergab ein negatives Resultat. Offenbar wird in Uebereinstimmung mit der Beobachtung Hérissey's, angestellt an *Evernia furfuracea Ach.* und *Ramalina fastigiata Pers.*, durch Siedehitze das Flechtenemulsin zerstört.

---

[1]) l. c., pag. 12.

Letzteres scheint sehr innig an das Zellgewebe gebunden zu sein, oder es zersetzt sich seine Lösung sehr rasch; daher wohl die Unwirksamkeit eines Auszuges der Flechte.

G. Die Flechte auf erdiger Unterlage hatte ihre glykosidspaltende Fähigkeit fast gänzlich eingebüsst. Dieser Versuch scheint mir bedeutungsvoll für die physiologische Aufgabe des Enzyms in der Pflanze zu sein. Die Pflanze produziert dasselbe wohl nur dann, wenn das Substrat Veranlassung zu seiner Verwertung bietet.

III. Versuche mit *Cladonia delicata Erh.* und *Cladonia digitata L.*

Die an einem Eichenstumpf vegetierende Flechte *Cladonia delicata* wurde vorsichtig von ihrer Unterlage abgeschabt und zerrieben in der angegebenen Weise 48 Stunden lang auf Amygdalin einwirken gelassen. Der Auszug enthielt 0,125 g reduzierenden Zucker, der Kontrollversuch eine sehr geringe, nicht bestimmbare Menge desselben. Demgemäss wurden 88,6% des Glykosids zerlegt.

Cladonia digitata wurde im Siebentischwald bei Augsburg auf einer alten Kiefer gesammelt und 5 Wochen darnach zerschnitten und mit Seesand zerrieben verwendet. Nach 48 Stunden hatte 1,0 g des Materials aus 0,2 g Amygdalin 72,5% zerlegt. Auch diese Cladoniaart war fast zuckerfrei. — *Cladonia pyxidata Ach.* zerlegt bei gleichlanger Einwirkung nach einem Versuche Hérissey's 72,3% Amygdalin.

IV. Versuche mit *Imbricaria saxatilis L.*

Diese Flechte wurde von der Rinde einer Rottanne sorgfältig abgehoben und 4 Wochen nach der Einsammlung in derselben Weise wie *Polyporus Clus.* verarbeitet. Ihr Enzym wirkte sehr kräftig auf Amygdalin ein, schon nach wenigen Minuten machte sich starker Geruch nach Blausäure bemerkbar. Nach 60 Stunden hatte 1 g Substanz 0,2 g Amygdalin vollständig zerlegt; in derselben Zeit wurden aus 0,2 g Coniferin 58% zersetzt.

V. Versuche mit *Parmelia tenella Scop.*, *Parmelia obscura Erh.* und *Parmelia obscura var. virella Ach.*

Das Pulver der auf der Rinde der italienischen Pappel schmarotzenden *Parmelia tenella* wurde mit Amygdalin und Thymolwasser bei 35° 48 Stunden lang digeriert. Es wurde ein stark blausäurehaltiger Auszug erhalten. Weitere Versuche konnten mangels ausreichenden Materials nicht damit angestellt werden.

Unter den gleichen Bedingungen gelang es Hérissey durch *Parmelia caperata D.C.* 72,3% des verwendeten Amygdalins zu spalten.

Parmelia obscura, wuchernd auf einem alten Zaune, enthielt selbst nur Spuren von Zucker. Mit 0,2 g Amygdalin in der angegebenen Weise in Berührung gebracht, zersetzte sie das Glykosid nur sehr unvollständig, das Filtrat enthielt nur 0,056 g Zucker; auch die Reaktion auf Cyanwasserstoff war schwach.

Parmelia obscura var. virella, auf einer italienschen Pappel lebend, lieferte unter den gleichen Versuchsbedingungen 0,095 g Zucker = 67% des verwendeten Amygdalins; auch hatte sich reichlich Blausäure gebildet.

Ebenso wie bei *Peltigera horizontalis* scheint auch hier das Substrat von erheblichem Einfluss auf die Produktion des Ferments von seite des lebenden Gewächses zu sein.

VI. Versuche mit *Xanthoria parietina L.*

Diese auf einer italienischen Pappel vegetierende Flechte, welche selbst nur eine minimale Menge von Zucker enthielt, erwies sich dem Amygdalin gegenüber als völlig unwirksam; es wurde daraus weder Zucker abgespaltet, noch konnte Cyanwasserstoff nachgewiesen werden. Auch ein Versuch, damit nach dem wiederholt angegebenen Verfahren aus Populin Zucker abzuscheiden, war erfolglos.

Meine Untersuchungen liefern einen weiteren Beleg einerseits für die grosse Verbreitung eines Emulsins im Reiche der Akotyledonen, andererseits für die Thatsache, dass deren Parasitismus auf Holzgewächsen zur fermentbildenden Thätigkeit ihres Organismus in Beziehung steht. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden im Substrat anwesende Glykoside in einer für die Assimilation geeigneten Weise verändert. Interessant ist auch die Beobachtung von Fermi und Montisana(1), dass verschiedene Arten von Bakterien Amygdalin zerlegen, aber nur dann, wenn ihnen im Nährsubstrat kein Zucker zur Verfügung steht.

Im weiteren Verlauf seiner Studien kommt Hérissey(2) auf die Eigenschaften des Mandelemulsins zu sprechen, welches er aus möglichst fein gepulverten süssen Mandeln durch Extraktion mit einer Mischung gleicher Teile destillierten Wassers und gesättigten Chloroformwassers, Ausscheidung kaseinartiger Beimengungen durch Eisessig, Fällung durch 95%igen Alkohol und Trocknen im Vakuum darstellte. In diesem seinen Emulsin war ein Kohlenhydrat enthalten, welches bei der Hydrolyse wahrscheinlich Arabinose lieferte, demnach als ein Araban anzusprechen sei. Oppenheimer(3) versieht diese Angabe mit einem Fragezeichen. In einem von mir von E. **Merck** in Darmstadt bezogenen, sehr wirksamen Emulsin konnte ich ein solches Kohlenhydrat nicht auffinden. 5 g Emulsin wurden 2 Stunden lang mit 100 ccm 3%iger Schwefelsäure in einer **Lintner**'schen Druckflasche im Chlorcalciumbade auf 110° erwärmt, dann wurde mit Calciumkarbonat neutralisiert, filtriert, abgedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen und der Auszug verdunsten gelassen. Es hinterblieben nur Spuren einer weissgelben Substanz, welche **Fehling**'sche Lösung nicht reduzierte. **Hérissey**, der sich mit einmaliger Fällung seines Emulsins mit Alkohol begnügte, scheint ein nicht genügend gereinigtes Präparat in Händen gehabt zu haben. —

---

(1) C. Oppenheimer, Die Fermente, Leipzig 1900, pag. 217.

(2) Hérissey l. c., pag. 44.

(3) Oppenheimer l. c., pag. 218.

Nach **Guignard**[1]) färbt sich Mandelemulsin mit **Millon**'schem Reagens rotorange, mit Orcin und Salzsäure violett; letztere Färbung giebt auch Diastase, nicht aber Pepsin und Trypsin. Mein Emulsin nahm mit **Millon**'schem Reagens befeuchtet bei Zimmertemperatur erst nach längerer Zeit eine schwach orange Färbung an, auf 35° erwärmt stellte sich aber diese Erscheinung prompt ein; dagegen gab mein Emulsin mit Orcin und Salzsäure behandelt die **Guignard**'sche Reaktion auch beim Erwärmen nicht, diese trat aber mit Diastase beim Kochen der Mischung ein. Die wässerige Lösung des Emulsins mit Kalilauge und Kupfersulfat erwärmt, färbte sich violett; Pepsin ebenso behandelt schön purpurrot; nicht aber färbte sich die Lösung von Diastase, Ptyalin und Trypsin. Das Auftreten und die Intensität der Farbenreaktion scheint in direkter Beziehung zur Menge der den Enzymen anhaftenden Proteide zu stehen. — **Guignard** wies mit Hilfe erwähnter Reaktion das Emulsin mikrochemisch in bestimmten Zellgruppen der Blätter des Kirschlorbeers nach, unterstützte aber diesen an und für sich nicht genügend zuverlässigen Nachweis durch Isolierung der in Frage stehenden Zellen von dem anliegenden Gewebe. Diese Zellen kommen in der Endodermis vor, in einer die Fibrovasalbündel umgebenden Scheide, die jedoch zur Rinde gehört, deren innerste Schicht sie bildet. Wenn diese Scheide unter dem Mikroskop sorgfältig herausgeschnitten, das Gewebestück im Uhrglas in eine Lösung von Amygdalin gelegt und bei 50° erhalten wurde, so wurde das Glykosid schnell zersetzt.

Auf Seite 76 seiner Abhandlung erwähnt **Hérissey** auch die Einwirkung anderer Fermente auf das Emulsin. Nach **Ortloff** soll die Gegenwart geformter Fermente die Aktion des Emulsins nicht beeinflussen, selbst eine in voller Fäulnis stehende Lösung desselben könne noch Amygdalin zerlegen. Nach **Bougarel**[1]) wirkt Diastase nicht auf Emulsin ein und ebenso soll sich Pepsin und Pankreatin verhalten. Hinsichtlich des Pankreatins konnte **Hérissey** **Bougarel's** Angaben durch einen unanfechtbaren Versuch bestätigen, wogegen ihm dem Pepsin gegenüber der Beweis missglückte. Derselbe liess nämlich 10 ccm einer 1%igen nicht filtrierten Pepsinlösung auf 10 ccm einer filtrierten Emulsinlösung (0,25 g auf 100 ccm) bei 40—50° 5 Stunden lang bei Gegenwart von 3‰ Salzsäure einwirken. Für den Kontrollversuch diente eine zuvor aufgekochte Pepsinlösung. Alsdann wurde mit Calciumkarbonat neutralisiert, filtriert und die Einwirkung auf Amygdalin versucht. Es wurde aber in beiden Versuchen das Emulsin zerstört und es konnte daraus keine Schlussfolgerung gezogen werden. Mein Bemühen war nun darauf gerichtet, die Salzsäure durch eine minder energische organische Säure zu ersetzen, die im stande wäre, die Eiweissverdauung durch Pepsin zu veranlassen, ohne die Emulsinwirkung selbst völlig aufzuheben. Eine in dieser Richtung mit Ameisensäure und Milchsäure ausgeführte Versuchsreihe befriedigte wenig; dagegen erkannte ich in der Aepfelsäure ein für diese doppelte Aufgabe geeignetes Agens. Zu diesbezüglichen Versuchen diente eine Lösung von 0,25 g Emulsin in 100 ccm Wasser, eine 4%ige Amygdalin- und eine 1%ige Pepsinlösung[2]). Dieselben wurden bei 37—38° und einer Digestionsdauer von 5 Stunden ausgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass unter diesen Bedingungen:

---

[1]) **Guignard**, Journal de Botanik (1890), IV, pag. 3; zitiert nach **Green-Windisch**, S. 146.

1. Amygdalin durch eine ½—1% Lösung von Aepfelsäure nicht zerlegt wird,

2. eine solche Lösung von Aepfelsäure versetzt mit 1% Pepsin koaguliertes, in Scheibchen zerschnittenes Hühnereiweiss rasch an den Rändern arrodiert und alsbald verflüssigt,

3. dass in einer Traubenzuckerlösung durch die Gegenwart von Pepsin die Ausscheidung von Kupferoxydul aus **Fehling**'scher Flüssigkeit nicht verhindert wird,

4. dass bei Anwesenheit von ½—1% Aepfelsäure die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin wohl geschwächt, aber nicht aufgehoben wird. Wahrscheinlich tritt als intermediäres Produkt Mandelnitrilglukosid auf, wie solches nach **E. Fischer**[3]) unter dem Einflusse von Frohberg-Hefe-Enzym der Fall ist. — (Eine Erhöhung des Gehaltes der Mischung auf 1½% Säure macht das Emulsin inaktiv).

---

[1]) De l'amygdaline, These inaugurale, Paris 1877, pag. 45; zitiert nach **Hérissey**.

[2]) Verwendet wurde **Merck**'sches Pepsin. pur. absolut. in lamellis.

[3]) **E. Fischer**, Berl. Ber. 28, S. 1508 (1895).

5. Wurde gleichzeitig eine Mischung, wie sie sub 4 angegeben ist, mit 1% Pepsin versetzt, so war in derselben nach 5stündiger Digestion nach der Neutralisation mit Kalilauge keine Spur von Zucker aufzufinden. Das Emulsin wurde durch das Pepsin in der sauren Lösung zersetzt (verdaut), ein Ergebnis, dass bei der eiweissartigen Natur desselben von vornherein zu erwarten war. — Damit im Einklang steht auch ein physiologischer Versuch Claude Bernard's[1]). Dieser führte gleichzeitig Emulsin und Amygdalin in den Magen eines Tieres ein; das Tier starb an Blausäurevergiftung. Lag aber eine halbe Stunde zwischen der Einführung beider Substanzen, so blieben toxische Erscheinungen aus; das Ferment war im Magen verdaut worden und hatte seine charakteristischen Eigenschaft verloren.

Ueber die Zusammensetzung der süssen Rosinenweine.

Von Dr. Aug. Schneegans.

(Eingegangen den 5. IX. 1901.)

Im Anschluss an eine frühere Mitteilung[2]), in der ich über die Zusammensetzung der gewöhnlichen Rosinenweine berichtete, mögen hier, als Beitrag zu unserer in mancher Hinsicht noch lückenhaften Kenntnis der Süssweine die Ergebnisse der Untersuchung einiger *süsser Rosinenweine* mitgeteilt werden. Dieselben sind nach einem besonderen von den üblichen abweichenden Verfahren hergestellt. Während nämlich die sogenannten „konzentrierten Süssweine“ durch Gärung des eingekochten oder des durch Zusatz von Trockenbeeren derselben Gegend konzentrierten Mostes gewonnen werden, sind die hier beschriebenen Weine in der Weise hergestellt, dass zerkleinerte Rosinen ohne jeden künstlichen Zusatz mit Wasser übergossen und einer sorgfältig geführten Gärung unterworfen werden. Die Menge des Wassers wird in solchen Grenzen gehalten, dass der nach vollendeter Gärung erhaltene Wein den an einen Süsswein zu stellenden Anforderungen entspricht. Dank dem Entgegenkommen des Herrn J. Weirich in Strassburg i. E., der mir diese Weinproben freundlichst zu Verfügung stellte, habe ich mich von der gewissenhaften Anwendung dieses einfachen Verfahrens, insbesondere von der völligen Ausschliessung jedes künstlichen Zusatzes beständig überzeugen können, ein Umstand der gerade bei der Untersuchung von Süssweinen, über deren Bereitung nur zu oft unsichere Angaben vorliegen, von besonderer Wichtigkeit erscheint.

---

[1]) Leçons sur pathologie expérimentale, Paris 1890, pag. 75; zitiert nach Hérissey.

[2]) Arch. d. Pharm. 239. Band, S. 91.

Die Weine sind vollkommen klar und haben eine hell- bis dunkelrotbraune Farbe. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Nummer I und II sind aus verschiedenen Sorten Korinthen, Nummer III aus „Thyrarosinen“ hergestellt. Letztere, die aus Kleinasien stammen und hauptsächlich von Smyrna aus in den Handel gebracht werden, sind nicht wie die Korinthen kernlos und von den Kämmen abgelöst und liefern daher einen herberen Wein von weniger feinem Geschmacke.

	I.	II.	III.
Spezifisches Gewicht	1,0265	1,0249	1,0131
Alkohol, Gew.-%	11,34	12,03	12,19
„ Vol.-%	14,29	15,16	15,36
Extrakt	11,55	11,36	8,35
Zuckerfreier Extraktrest	4,15	4,13	6,03
Mineralbestandteile	0,298	0,299	0,584
Freie Säure	0,96	0,79	0,73
Flüchtige Säure	0,18	0,13	0,11
Nichtflüchtige Säure	0,73	0,63	0,59
Gesamtweinsteinsäure	0,17	0,16	0,10
Freie Weinsteinsäure	0	0	0
Weinstein	0,11	0,15	0,13
Weinsteinsäure an alkal. Erden gebunden .	0,08	0,04	0
Glyzerin	1,27	1,32	1,06
Invertzucker	7,40	7,23	2,32
Rohrzucker	0	0	0
Schwefelsäure	0,034	0,031	0,025
Phosphorsäure	0,055	0,054	0,092
Gerb- u. Farbstoff (nach Neubauer-Löwenthal)	0,09	0,11	0,19
Stickstoff	0,027	0,026	0,050

Das Alkohol-Glyzerinverhältnis beträgt in Nummer I 100:11,20, in Nummer II 100:10,97 und in Nummer III 100:8,69 (Mittel aus den drei Bestimmungen = 100:10,29). Bei der Gärung dieser konzentrierten zuckerreichen Moste geht demnach die Bildung des Glyzerins in demselben Verhältnis vor sich wie in den gewöhnlichen Mosten. Das Verhältnis des Extraktes zur Asche schwankt zwischen 100:7,18 und 100:9,68 (Mittel = 100:8,03), dasjenige der Asche zur Phosphorsäure zwischen 100:15,75 und 100:18,46 (Mittel = 100:17,42). Der Gehalt an flüchtigen Säuren ist als ein für Süssweine, die sehr oft grössere Mengen derselben enthalten, mässiger zu bezeichnen. Bezüglich des Gehaltes an zuckerfreiem Extrakte und an Phosphorsäure genügen die Weine den höchsten Anforderungen.

Strassburg i. E., Bürgerspital.

Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

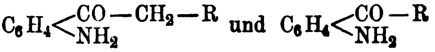
Synthese von α- und γ-Oxychinolinen.

Von Rudolf Camps.

II. Mitteilung1).

(Eingegangen den 6. VIII. 1901.)

In der ersten Mitteilung1) über diesen Gegenstand wurde an einer Reihe von Beispielen wie o-Amidoacetophenon, Amidobenzaldehyd, Amidobenzophenon, Amidobenzoylameisensäure (Isatin) und Amidobenzoesäure gezeigt, dass sich gewisse Acidylderivate dieser Substanzen, die man als Vertreter wohl charakterisierter Körperklassen in die beiden allgemeinen Ausdrücke



$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH_2-R}{NH_2} \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-R}{NH_2}$$

zusammenfassen kann, durch Einwirkung von Aetzalkalien sehr glatt und in guter Ausbeute in α- und γ-Oxychinoline überführen lassen.

Für die Darstellung der Oxychinoline waren bis dahin hauptsächlich nur die Synthese von Knorr2) für α-Oxychinoline oder die Synthese von Conrad3) und Limpach für γ-Oxychinoline in Betracht gekommen.

Ferner habe ich darauf hinweisen können, dass nicht allein der direkt am Benzolkern befindliche Karbonylrest ($—CO—CH_2—R$ oder $—CO—R$), sondern auch der durch dieselben allgemeinen Typen aus-

---

1) R. Camps, Dieses Archiv 237, 659.

2) L. Knorr, Ann. Chem. 236, 70; 245, 357.

3) Conrad und Limpach, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 945; 20, 1397; 21, 523; 24, 2990.

drückbare, in der Amidogruppe substituierte Säurerest die Konstitution der entstehenden Oxychinoline bedingte und dass sich daraus Gesetzmässigkeiten entwickeln liessen, die es erlaubten, je nach der Wahl des Karbonyl- oder Säurerestes die Darstellung eines im voraus bestimmten α- oder γ-Oxychinolins herbeizuführen.

Im folgenden werde ich einige Versuche beschreiben, die hauptsächlich an dem mir leicht zugänglichen o-Amidoacetophenon ausgeführt wurden, für das ich eine Darstellungsweise nach einem älteren Verfahren mit Vorteil ausarbeiten konnte, und es wurden solche Säurederivate zur Synthese herangezogen, die mit Hilfe ihrer Säurechloride oder Anhydride leicht beschaffbar waren.

Da das Chlorid oder Anhydrid der Ameisensäure nicht bekannt und vermutlich auch nicht existenzfähig sein wird, so wurde zur Einführung der Formylgruppe in das Amidoacetophenon mit Erfolg die wasserfreie krystallisierbare Ameisensäure benützt und ich wurde so in den Stand gesetzt, aus dem Formyl-o-amidoacetophenon das Kynurin, das γ-Oxychinolin kernsynthetisch zu gewinnen, welches als Spaltungsprodukt der von Liebig[1]) aus dem Hundeharn erhaltenen Kynurensäure durch O. Schmiedeberg und O. Schultzen[2]) erkannt wurde.

Von Interesse musste es daher sein, diese Säure selbst synthetisch darzustellen und damit ihre Konstitution zu ermitteln. Dies gelang mir auch, als ich die Formyl-o-amidophenylpropiolsäure zu meinen Versuchen heranzog, die in geeigneter Form unter Wasseraufnahme in die Formyl-o-amidobenzoylessigsäure übergeht und als Säure vom Typus ($NH_2—C_6H_4—CO—CH_2—R$; $R = —COOC_2H_5$) dieser allgemeinen Synthese folgt. Es entsteht die Kynurensäure und sie ist demnach eine γ-Oxy-β Chinolinkarbonsäure, eine Salicylsäure des Chinolins.

Hieran schliesst sich ein Versuch zur Darstellung einer α-methylierten Kynurensäure aus dem Acetyl-o-amidophenylpropiolsäureester. Ihr Auftreten und das eines α-Oxychinolins lassen erkennen, dass dieser Ester bezw. dessen hypothetisches Umwandlungsprodukt, der Acetyl-o-amidobenzoylessigester als Verbindung vom Typus ($CH_3—CO—NH—C_6H_4—CO—CH_2—R$) in zweideutigem Sinne reagiert, weil Säure- und Karbonylrest nach dem Typus ($—CO—CH_2—R$) zusammengesetzt sind.

Auf o-Amidoacetophenon wirkt Isobuttersäureanhydrid unter ähnlichen Erscheinungen ein, wie solche früher beim Buttersäureanhydrid beobachtet wurden. Es entsteht das Isobutyryl-o-amidoacetophenon, welches von A. Bischler[3]) auf gleiche Weise erhalten und durch Einwirkung von Ammoniak in ein Chinnazolinderivat übergeführt wurde.

---

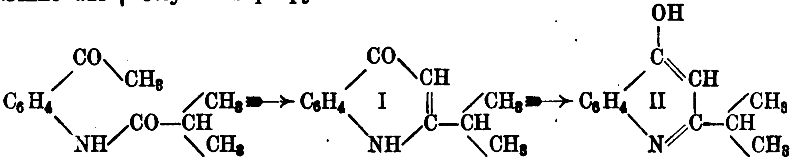
[1]) v. Liebig, Ann. Chem. 86, 125; 108, 354.

[2]) O. Schmiedeberg und O. Schultzen, Ann. Chem. 164, 155.

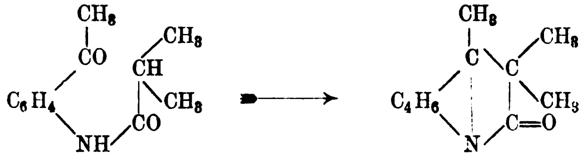
[3]) A. Bischler, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1389.

Gleiche Moleküle beider Komponenten (6,5 g Keton und 8,0 g Anhydrid) reagieren ebenso glatt, als wenn man, wie es **Bischler** that, einen Ueberschuss des Anhydrids (2 Mol.) anwendet. Zur Vollendung der Reaktion wird die Flüssigkeit, die sich auf etwa 40—50° erwärmt hatte, einmal zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Nach dem Absättigen der Isobuttersäure mit Soda scheidet das dicke Oel in einer Kältemischung bald Krystalle ab, die gegen 50° schmelzen, jedoch gelingt es nur sehr schwer, das ganze Reaktionsprodukt zum Festwerden zu bringen, an welchem Umstande geringe Verunreinigungen und der niedrige Schmelzpunkt die Hauptschuld tragen. Die erhaltenen Krystalle sind mit den von **Bischler** beschriebenen identisch, in Wasser schwer löslich, in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich.

Die Kondensation desselben liess nach früheren Beobachtungen neben Verseifung in die Komponenten als Hauptsubstanz in eindeutigem Sinne das γ-Oxy-α-Isopropylchinolin voraussehen.



Dies trifft auch zu, allein die verzweigte Kette der Isobutyrylgruppe lässt auch die Entstehung einer anderen Substanz zu, wahrscheinlich eines Chinolons von folgender Konstitution:



Dabei wäre auch an die tautomere Form I zu denken, die durch Umlagerung in die Konstitution II übergeht; dagegen spricht vorläufig die Thatsache, dass bis jetzt von der Isolierung solcher tautomeren labilen Form bei Chinolin- oder Pyridinderivaten in der Litteratur nichts sicheres bekannt geworden ist, und dass man diese Tautomerie nur in Form der Sauerstoff- oder Stickstoffäther beobachten konnte.

Da durch die Analyse eine Entscheidung nicht möglich ist, so wird eine Zinkstaubdestillation dieselbe in dem einen oder anderen Sinne ergänzen müssen. Beide Substanzen von der Konstitution I und II werden in dasselbe α-Isopropylchinolin übergehen, das Chinolon aber muss ein Chinolin anderer Konstitution ergeben.

Ausserdem tritt als drittes Reaktionsprodukt das Isobutyrylflavanilin auf, dessen Bildung aus der Verseifung des Säurederivates in Isobuttersäure und o-Amidoacetophenon leicht verständlich wird, das sich mit einem zweiten Molekül Isobutyrylamidoacetophenon unter dem Einflusse der Natronlauge zu dem substituierten o-Flavanilin kondensiert.

In der ersten Mitteilung wurden analoge Reaktionen bei der Kondensation des Acetyl-, Propionyl- und Butyrylamidoacetophenons eingehend beschrieben. Hiernach will es scheinen, als ob die Flavanilinbildung sehr oft die Begleiterscheinung der Oxychinolinsynthese ist.

Die Bildung dieser drei obengenannten Substanzen hat sich vollzogen, wenn man eine heiss bereitete Lösung aus 10 g Säurederivat, 100 ccm Alkohol und 250 ccm Wasser, die mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser versetzt war, 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht hat. Nach dem Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich etwas Oel ab, das nach etwa 12 Stunden krystallinisch erstarrt ist. Zugleich ist die Flüssigkeit mit einer prachtvollen Krystallisation glänzender, blättchenartiger, schwach gelb gefärbter Nadeln erfüllt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117° schmelzen. Sie sind das Isobutyryl-o-flavanilin.

Nach der Wasserdampfbehandlung, die dazu dient, Alkohol und zurückverseiftes Amidoacetophenon zu entfernen, wird die alkalische Flüssigkeit auf etwa 100—120 ccm eingedampft, bis sich Oeltröpfchen auf der Flüssigkeit zeigen, die nach dem Erkalten leicht erstarren und durch den Schmp. 117° ebenfalls als Flavanilinverbindung erkannt werden.

Weiteres Eindampfen empfiehlt sich nicht, weil nun ein dickes beim Erkalten fadenziehendes Oel ausfallen würde, das sich schwieriger reinigen lässt, als wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure bis zur Sättigung behandelt. Die hierbei sich ausscheidende, klebrige, harzartige, weisse Masse wird mit verdünnter 8 %iger Salzsäure unter mässigem Erwärmen digeriert, wodurch sie zum Teil gelöst, zum Teil in eine krystallinische Substanz umgewandelt wird, die chlorfrei, also kein Hydrochlorat ist und beim Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, glänzenden Prismen erhalten wird. Sie schmelzen bei 143 bis 144°. In diesen Krystallen vermute ich das Chinolon.

Aus der durch Salzsäure bewirkten Lösung der klebrigen Masse wird durch Soda eine teigartige Masse abgeschieden, welche alsbald erstarrt. Beim Lösen in wenig heisser Salzsäure krystallisiert daraus alsbald in glänzenden Nadeln das salzsaure Salz des

α-Isopropyl-γ-Oxychinolin.

Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch Sodalösung in die freie Oxybase zerlegt, die sich zuerst wieder teigartig abscheidet, um bald darauf krystallinisch zu erstarren. Aus verdünntem Alkohol bildet sie kleine glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 196°, die, wie alle von mir untersuchten γ-Oxychinoline, mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung zeigen.

Die Konstitution des Isopropyl-o-Flavanilins konnte durch Abbau und Aufbau desselben ermittelt werden. Erhitzt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure, so entweicht mit den Wasserdämpfen Isobuttersäure, am Geruch erkennbar, und der salzsaure Rückstand giebt beim Verdünnen mit Wasser die intensive Gelbfärbung, der das o-Flavanilin[1]) seinen Namen verdankt.

Trägt man etwas o-Flavanilin in die berechnete Menge Isobuttersäureanhydrid ein, so bildet sich unter Selbsterwärmung das Säurederivat, welches beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser erstarrt. Aus Alkohol krystallisieren feine blättchenartige Nadeln vom Schmp. 117°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O$:
N = 9,15 %	9,21 %.

Die vorläufig als Chinolon angesprochene Verbindung, die als β-Dimethyl-γ-Methylchinolon zu bezeichnen wäre, krystallisiert aus heissem Alkohol in prachtvollen, glänzenden Prismen oder derben Nadeln vom Schmp. 143—144°, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich und wird auch von verdünnter heisser Salzsäure und heisser Natronlauge nur schwer aufgenommen, wodurch sie sich wesentlich vom γ-Oxyisopropylchinolin (Schmp. 196°) unterscheidet. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung keine bemerkenswerte Aenderung hervor.

Für die Chinolinnatur dieser Verbindung spricht wohl eine im kleinsten Maſsstabe ausgeführte Zinkstaubdestillation. Erhitzt man die mit Zinkstaub innig zerriebene Substanz mit etwas Zinkbimsstein, so nimmt man deutlich einen chinolinartigen Geruch wahr, der etwas an Menthol erinnert. Das krystallinisch-ölige Sublimat in dem kälteren Teil der Röhre, das zum Teil noch aus unveränderter Substanz besteht, zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet die für Indole charakteristische himbeerrote Färbung, die ich bei der Zinkstaubdestillation der Oxychinoline des öfteren auftreten sah und deren schon Knorr[2]) bei seinen Reduktionen Erwähnung thut.

---

[1]) R. Camps, Dieses Archiv 237, 668.

[2]) L. Knorr. Ann. Chem. 245, 362.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$:
C = 76,82%	77,00%
H = 6,90 „	6,85 „
N = 7,75 „	7,49 „.

Das γ-Oxy-α-Isopropylchinolin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen prismatischen Krystallen oder derben glänzenden Nadeln vom Schmp. 196°, die dem Propyl-γ-Oxychinolin sehr ähnlich sind. Wie jenes, löst es sich in verdünnter Salzsäure leicht auf und bildet mit konzentrierterer Salzsäure das schon erwähnte Hydrochlorat. (Feine glänzende Nadeln.) Im Gegensatz zum Chinolon löst es sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure zuerst als teigige Masse, die bald krystallinisch wird, ausgefällt. In Uebereinstimmung damit ist es in Sodalösung und Ammoniak unlöslich, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, dem es wie die meisten γ-Oxychinoline einen bitteren Geschmack verleiht. Eischloridreaktion blutrot. Von heissem Benzol wird es nur schwer aufgenommen und fast garnicht von Aether. Mit Zinkstaub und Zinkbimsstein erhitzt, bildet das Oxychinolin eine ölige Base von pfefferminzähnlichem chinolinartigen Geruche, das Isopropylchinolin, das eingehend untersucht werden soll.

In der früheren Mitteilung wurde gezeigt, dass sich das Acetyl-o-amidobenzophenon durch Erhitzen mit Natronlauge leicht zum α-Oxy-γ-Phenylchinolin in eindeutigem Sinne kondensieren liess. Dieses Chinolinphenol hatte Knorr[1]) aus dem Benzoylessigsäureanilid darzustellen versucht. Er musste dabei die Erfahrung machen, dass aus nicht näher erkennbaren Gründen eine Umlagerung in das γ-Oxy-α-Phenylchinolin eintrat, dessen Konstitution von ihm durch Ueberführung in das bekannte α-Phenylchinolin durch die Zinkstaubdestillation nachgewiesen wurde.

Dass das von mir erhaltene α-Oxy-γ-Phenylchinolin[2]) wirklich diese Zusammensetzung besitzt, habe ich durch Ueberführung in das γ-Phenylchinolin begründen können, wenngleich schon durch die Schmelzpunkte (α-Oxy-γ-Phenylchinolin Schmp. 259°; γ-Oxy-α-Phenylchinolin Schmp. 254°) die Verschiedenheit beider ausser allem Zweifel stand. Eine Umlagerung, wie sie Knorr durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf das Benzoylessigsäureanilid beobachtet hatte, war also bei der Kondensation des Acetyl-o-amidobenzophenons durch die Natronlauge nicht eingetreten.

---

[1]) L. Knorr, Ann. Chem. 245, 376.

[2]) R. Camps, Dieses Archiv 237, 685.

Durch die Gesetzmässigkeiten meiner Synthese war ich nun auch in die Lage versetzt, das Knorr'sche Oxyphenylchinolin zu gewinnen und zwar aus dem Benzoyl-o-amidoacetophenon, das natürlich nur in eindeutigem Sinne reagieren kann.

$$CH_3-CO-C_6H_4-NH-CO-C_6H_5 = C_9H_5N(OH)(C_6H_5) + H_2O.$$

An dieser Stelle möchte ich auf die Gründe hinweisen und eine Erklärung dafür zu geben versuchen, weshalb und in welcher Weise die von Knorr beobachtete Umlagerung sich vollziehen konnte.

Das Benzoylessigsäureanilid hätte sich nach den beim Acetessigsäureanilid gemachten Erfahrungen durch Einwirkung der Schwefelsäure wie folgt kondensieren sollen:

$$C_6H_5-NH-CO-CH_2-CO-C_6H_5 = C_6H_4-N=C(OH)-CH=C-C_6H_5 + H_2O.$$

Dieser Fall trat nicht ein, sondern die Hydroxyl- und Phenylgruppen hatten ihre Plätze getauscht. Wenn man in Erwägung zieht, dass das Anilid durch die Einwirkung der Schwefelsäure unter Eintritt von Wasser intermediär zu Benzoylessigsäure und Anilin verseift werden kann und dieses letztere dann in der Weise reagiert, dass unter Wasseraustritt eine β-Phenylamidophenylacrylsäure entsteht:

$$C_6H_5-NH-C(C_6H_5)=CH-COOH = C_6H_4-N=C(C_6H_5)-CH=C(OH) + H_2O,$$

so nimmt bei der nun stattfindenden Kondensation die Phenylgruppe die α-Stellung, die Hydroxylgruppe die γ-Stellung ein.

Das Benzoyl-o-amidoacetophenon lässt sich entweder aus Benzoylchlorid (1 Mol.) und Amidoacetophenon (2 Mol.) in ätherischer Lösung oder besser durch Zusammenschmelzen von je 1 Mol. Benzoesäureanhydrid und Amidoketon darstellen. Vom Anhydrid nimmt man zweckmässig einen kleinen Ueberschuss. Nachdem die gepulverte Schmelze zur Entfernung der Benzoesäure mit Sodalösung ausgekocht ist, krystallisiert man den Rückstand aus heissem Alkohol um. Derbe, glänzende, prismatische Krystalle vom Schmp. 98°, den auch A. Bischler¹) für diese Verbindung fand.

Wird eine siedende alkoholisch-wässerige Lösung des Benzoylamidoacetophenons (11,5 g Keton, 150 g Alkohol, 180 g Wasser) mit einer Lösung von 3,0 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser versetzt und 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so sind während dieser Zeit 6,6 g Substanz in Reaktion getreten, die sich zu 3 g γ-Oxy-α-Phenylchinolin kondensiert haben, was einer Ausbeute von 50 % entspricht, während fast 5,0 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

---

¹) A. Bischler, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1389.

Die etwas mehr denn sonst in den Vordergrund getretene Verseifung zu Benzoesäure und Amidoacetophenon lässt sich jedenfalls bei Anwendung von noch verdünnteren alkoholischen Lösungen hintenanhalten. Dafür spricht die Thatsache, dass ich in Gemeinschaft mit E. Wohnlich[1]) beim Benzoyl-o-amidopropiophenon bei passend gewählter alkoholisch wässeriger Lösung und 9 stündiger Einwirkungsdauer 91 % Ausbeute erzielen konnte.

Wie ich schon früher bei der Kondensation des Acetyl-o-amidoacetophenons zeigen konnte, hängt die Ausbeute an den Oxychinolinen sehr von dem Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser ab, so zwar, dass bei Verwendung einer rein alkoholischen Lösung des Säurederivates die Verseifung beträchtlich zunimmt und die Chinolinbildung fast ganz zur Nebenreaktion wird, die bei Anwendung von kleinen Substanzmengen sogar übersehen werden kann. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass A. Bischler, der die Lepidonbildung beim Acetyl-o-amidoacetophenon bei Gelegenheit seiner Chinazolinsynthese auftreten sah und beim Propionyl-o-amidoacetophenon die Konsequenzen seiner Beobachtung ziehen wollte, die Erfahrung machen musste, dass der Versuch „keine greifbaren Resultate“ lieferte, und wohl lediglich deshalb, weil er in rein alkoholischer Lösung gearbeitet hatte. Leider verbietet in den meisten Fällen die Schwerlöslichkeit der Säurederivate in heissem Wasser ausschliesslich in diesem Lösungsmittel zu arbeiten und man ist daher zur Anwendung von Alkohol gezwungen. Man wird aber in vielen Fällen den Gebrauch desselben einschränken und den schädlichen Einfluss des Natriumaethylates durch geeigneten Wasserzusatz kompensieren können. Versucht man aus der oben erhaltenen alkalischen Reaktionsflüssigkeit den Alkohol am absteigenden Kühler wegzukochen, so tritt nach kurzer Zeit durch ein sich abscheidendes Oel verursachtes heftiges Stossen ein, das zur Unterbrechung dieser Operation zwingt. Das beim Erkalten dickere Konsistenz annehmende Oel erstarrt alsbald und erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unverändertes Benzoylamidoacetophenon vom Schmp. 98°. Zur Entfernung der letzten Alkoholmenge und von zurückverseiftem Amidoacetophenon leistet wieder die Wasserdampfbehandlung wie bei früheren Versuchen die besten Dienste. Mit diesen nicht flüchtig bleibt ein am Boden schwimmendes Oel zurück, das beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer halbfesten Masse erstarrt, die aus Alkohol in schwach gelbgefärbten, feinen Nadeln vom Schmp. 150° auskrystallisiert. Sie sind das Benzoyl-o-Flavanilin, welches mit Salzsäure gekocht in Benzoesäure und salzsaures Flavanilin zerfällt, dessen Gelbfärbung beim Verdünnen mit Wasser ein sicheres Diagnostikon für dasselbe ist. Durch Zusammenschmelzen von Benzoesäureanhydrid mit o-Flavanilin und Auskochen der gepulverten Schmelze mit Sodalösung lässt sich diese Verbindung in grösserer Menge gewinnen. Aus heissem Alkohol feine schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 150°.

---

[1]) Ueber die Acidylderivate des o-Amidopropiophenon und deren Ueberführung in Oxychinoline. Noch nicht veröffentlichte Dissertation.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O$:
N = 8,39 %	8,28 %.

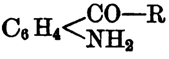
In der alkalischen Reaktionsflüssigkeit befindet sich als Hauptprodukt das

γ-Oxy-α-Phenylchinolin

und eine dem zurückverseiften Amidoacetophenon entsprechende Menge Benzoesäure. Beide lassen sich nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällen und durch Digestion mit Sodalösung trennen. Das in Soda unlösliche Oxychinolin krystallisiert aus Alkohol in schönen glänzenden Prismen vom Schmp. 254°, zeigt die blutrote Eisenchloridreaktion der γ-Oxychinoline, ist unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkali, aus dieser Lösung durch Kohlensäure fällbar und bildet mit konzentrierter Salzsäure ein in prächtigen Nadeln krystallisierendes Hydrochlorat, das durch Waschen mit Wasser in die Komponenten dissociiert. Es ist mit dem von Knorr[1]) aus dem Benzoylessigsäureanilid erhaltenen Produkte vom Schmp. 254° identisch.

In heissem Alkohol ist es leichter löslich als das früher von mir beschriebene γ-Phenyl-α-Oxychinolin vom Schmp. 259°, das ihm isomer ist.

Am Schlusse meiner früheren Abhandlung konnte gezeigt werden dass der Acetylanthranilsäureester als Verbindung vom Typus $C_6H_4<\substack{CO-R\\NH_2}$ sich ebenfalls zur Kondensation eignet. Unter sorgfältigen Ausschluss von Wasser, in Toluollösung bei Gegenwart von fein verteiltem Natrium ging dieser Ester in das α-γ-Dioxychinolin über. Es ist dies dieselbe Verbindung, die Baeyer[2]) und Bloem als γ-Oxykarbostyril ansprachen und aus o-Amidophenylpropiolsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 145° erhielten. Bald darauf wurde sie von P. Friedlaender[3]) und Weinberg aus γ-Brom,



---

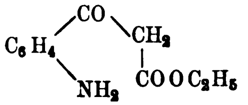
[1]) L. Knorr, Ann. Chem. 245, 377.

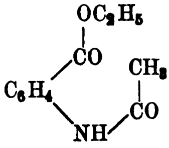
[2]) Baeyer und Bloem, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2151.

[3]) P. Friedlaender und Weinberg, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2683.

carbostyril durch Schmelzen mit Kali und dann von **Bischoff**[1]) durch Reduktion von o-Nitrobenzoylmalonsäureester mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Einige Zeit nach meiner ersten Publikation hat H. **Erdmann**[2]) eine andere Darstellungsweise des α-γ-Dioxychinolins aus der Anthranilsäure bekannt gegeben, die darauf beruht, dass Anthranilsäureester mit Essigester in Toluollösung durch Natrium nach **Claisen**[3]) kondensiert wird, wobei ohne Zweifel die Bildung des nicht existenzfähigen Amidobenzoylessigesters als Zwischenprodukt vorausgesetzt werden kann, der sich zum Ring schliesst und zwar genau in derselben Weise, wie es schon vor Jahren für den o-Amidozimmtaldehyd und der o-Amidozimmtsäure zum Chinolin, bez. zum Karbostyril gezeigt wurde. Hier findet der Ringschluss zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, bei der von mir beobachteten Bildung aus Acetylanthranilsäureester aber an korrespondierender Stelle zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff statt.





Am Schlusse seiner Publikation nimmt H. **Erdmann** auf meine vorläufige Mitteilung in den Berliner Berichten Bezug, indem er schreibt: „Erst nach der Abfassung dieser Mitteilung kam mir die Publikation von R. **Camps**[4]) über Synthese von α- und γ-Oxychinolinen in die Hand. **Camps** geht bei seinen Chinolinsynthesen vom o-Amidoacetophenon aus, welches gegenwärtig doch noch viel schwerer zugänglich ist als die Anthranilsäure".

Dass durch die heutzutage so hoch entwickelte Indigofabrikation aus der Phenylglyzin-o-karbonsäure nach dem **Heumann**'schen Verfahren die Anthranilsäure ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial geworden ist und leichter zu beschaffen ist, als das o-Amidoacetophenon, steht ausser allem Zweifel. Dieser Umstand veranlasste mich auch schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit A. **Fader**[5]) die Gesetzmässigkeiten meiner Oxychinolinsynthesen unter Anwendung der verschiedensten Säurereste an der Anthranilsäure einer Prüfung zu unterziehen. Gleichzeitig möchte ich aber daran erinnern, dass nicht nur die Anthranilsäure und das schwerer zugängliche o-Amidoacetophenon, sondern auch andere Körperklassen wie Amidobenzophenon, Amidobenzaldehyd, Isatin und die zwei nächst höheren Homologen des Amidoacetophenons zur Untersuchung von mir herangezogen worden sind, um die Giltigkeit meiner Methode zu erweisen; und wie im letzten Teil dieser Abhandlung gezeigt werden wird, lässt diese Art des Chinolinringschlusses auch beim o-Amidophenylpropiolsäureester nicht im Stich, der in den hypothetischen Amidobenzoylessigester übergehend bei Verwendung geeigneter Säurederivate dieser allgemeinen Reaktion folgt.

---

[1]) **Bischoff**, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 387.

[2]) H. **Erdmann**, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3573.

[3]) **Claisen**, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 653; 20, 2179.

[4]) R. **Camps**, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3228.

[5]) A. **Fader**, Ueber Kondensationsversuche mit Anthranilsäureester. Diplom. Dissertation Karlsruhe 1899.

Wenn ich dem o-Amidoacetophenon mehr wie allen anderen Repräsentanten die grösste Aufmerksamkeit gewidmet habe, so kommt dies daher, dass mir ein sehr bequemes Darstellungsverfahren für dieses Amidoketon zur Verfügung steht.

Aus dem o-Amidoacetophenon lässt sich unter Zuhilfenahme von Chlorkohlensäureester ein Urethan gewinnen, welches beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls das α-γ-Dioxychinolin entstehen lässt. $CH_3 - CO - C_6H_4 - NH - CO\,O\,C_2H_5 = C_9H_5N(OH)_2 + H_2O$.

Das o-Acetophenylurethan.

2 Mol. (2,7 g) Amidoacetophenon und 1 Mol. (1,2 g) Chlorkohlensäureester, beide in je 40 ccm wasserfreiem Aether gelöst, wirken unter geringer Wärmeentwickelung augenblicklich auf einander ein, indem salzsaures Amidoacetophenon abgeschieden wird. Beim Verdampfen der abfiltrierten ätherischen Flüssigkeit bleibt ein Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol krystallisieren schöne glänzende prismatische Nadeln vom Schmp. 91°, die in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$:
N = 6,87%	6,76%.

Beim Kochen mit Salzsäure wird es in seine Komponenten gespalten, bei der gleichen Behandlung mit Natronlauge in eindeutiger Reaktion in das

α-γ-Dioxychinolin

verwandelt. Bei dieser Reaktion ist es mir ebenso wenig gelungen, den zuerst auftretenden Phenoläther zu fassen, als auch die Ausbeute an Dioxychinolin zu einer leidlichen zu gestalten.

Löst man 5 g Urethan in 50 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser unter Erhitzen auf, und kocht nach Zusatz von 3 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler, so ist während dieser Zeit der grösste Teil des Urethans in Kohlensäure und Amidoacetophenon verseift, welches durch Wasserdampf entfernt wird. Die trübe, alkalische, etwas opalisierende Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen eingedampft, nach dem Erkalten durch Filtration von einem geringen flockigen Niederschlag befreit und dann mit Salzsäure versetzt, wobei das Dioxychinolin als dichter krystallinischer Niederschlag ausfällt. Aus verdünnter heisser Salzsäure krystallisieren lange, glänzende, farblose Nadeln, die oberhalb 300° noch nicht geschmolzen sind. Sie geben mit Ammoniak eine farblose Lösung, die nach mehreren Stunden, schneller beim Erwärmen sich schön lasurblau färbt. Hierdurch ist das erwartete Dioxychinolin[1]) hinreichend charakterisiert.

Bei Einführung von Säureresten der Konstitution ($—CO—CH_2—R$) in o-Amidoverbindungen mit Karbonylgruppen derselben Konstitution habe ich gezeigt, dass sich α- und γ-Oxychinoline zu gleicher Zeit bilden und dass die Ausbeute an α-Oxychinolinen immer die bevorzugtere ist aus Gründen, die ich bis jetzt nicht erkennen konnte. Beim Phenylacetyl-o-amidoacetophenon, aus Phenylessigsäurechlorid und o-Amidoacetophenon erhalten, ist dies ebenfalls bei einer Ausbeute von 99 % der Fall und es scheint hier die negative Phenylgruppe auf die benachbarte CH_2-Gruppe einen Einfluss auszuüben, der für die allein auftretende Bildung von α-Oxychinolin ausschlaggebend ist, sodass es auf diesem Weg überhaupt nicht gelingen will, das zu erwartende γ-Oxy-α-Benzylchinolin zu erhalten. In einer späteren Mitteilung werde ich zeigen, dass der saure Charakter der Methylengruppe in Säureresten wie ($—CO—CH_2—CO—$) zu gleichen Resultaten Veranlassung giebt:

$$CH_3-CO-C_6H_4-NH-CO-CH_2-C_6H_5 =$$
$$\overline{C_6H_4-N = C(OH)-C(C_6H_5) = C}(CH_3) + H_2O.$$

5,2 g Phenylessigsäurechlorid und 9 g o-Amidoacetophenon in je 100 ccm Aether gelöst reagieren sofort unter Abscheidung von salzsaurem Amidoketon. Die abfiltrierte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen des Aethers ein bald strahlig-krystallinisch erstarrendes Oel, das Phenylacetyl-o-amidoacetophenon, das zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wird. Lange derbe farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 79—80°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer dagegen in heissem Wasser, auch von siedendem Ligroin wird es nur schwer aufgenommen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$:
N = 5,64 %	5,53 %.

---

[1]) P. **Friedlaender**, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2683.

Versetzt man eine heiss bereitete Lösung von 5 g dieses Säurederivates in 25 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 1,0 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser und beginnt am Rückflusskühler zu kochen, so scheiden sich schon nach etwa 10 Minuten die ersten Krystalle als feine Nadeln ab, deren Vermehrung zusehends zu beobachten ist. Nach einstündiger Erhitzung wird die Krystallmasse abgesaugt (4,5 g statt 4,64 g 97 %) und aus nicht zu wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert. • Lange prachtvoll glasglänzende farblose Nadeln vom Schmp. 275° die die allgemeinen Eigenschaften der α-Oxychinoline zeigen. Sie sind das α-Oxy-β-Phenyl-γ-Methylchinolin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}O_{13}N$:
C = 81,61 %	81,70 %
H = 5,64 %	5,53 %
N = 5,92 %	5,95 %.

Bei derartig guter Ausbeute war natürlich an eine erfolgreiche Suche nach dem γ-Oxy-α-Benzylchinolin nicht zu denken und die geringe Menge Substanz, die beim Neutralisieren der alkalischen Laugen ausfiel, war ebenfalls noch α-Oxychinolin vom gleichen Schmelzpunkt. Die alkoholische Lösung desselben verhielt sich gegen Eisenchlorid indifferent.

Von den in der Einleitung besprochenen theoretischen Erwägungen ausgehend, gelang es mir, durch Einführung des Ameisensäurerestes in die Amidogruppe des Amidoacetophenons und Kondensation dieses Säurederivates eine Kernsynthese des Kynurins zu verwirklichen, dessen Konstitution durch F. **Wenzel** als γ-Oxychinolin aufgeklärt worden war.

$$CH_3—CO—C_6H_4NH—CHO = \overline{C_6H_4—N = CH—CH = C}—(OH) + H_2O.$$

Im Jahre 1853 hatte **Liebig**[1]) beim Schmelzen einer von ihm im Hundeharn entdeckten Säure, die er, um ihren Ursprung anzudeuten, Kynurensäure nannte, die Beobachtung gemacht, dass das hierbei erhaltene krystallinische Sublimat von anderer Beschaffenheit sei, als die ursprüngliche Säure. Allein der Umstand, dass die Kynurensäure ungemein schwer zu beschaffen war, verhinderte ihn, auch in einer späteren Arbeit auf diesen Punkt näher zurückzukommen.

Erst 14 Jahre später konnte O. **Schmiedeberg**[2]) und O. **Schultzen** zeigen, dass sie unter Verlust von Kohlensäure in eine schön krystallisierte Base überging, die sie Kynurin nannten. Nach der Analyse stellten sie die Formel $C_{18}H_{14}N_2O_2$ für diese Verbindung auf. Diese Auffassung der verdoppelten Formel, die sie mit der Analyse eines Gold- und Platinsalzes zu begründen suchten, erwies sich in der Folge als falsch, als M. Kretschy[1]) durch die Zinkstaubdestillation beider Substanzen den Nachweis führen konnte, dass das Chinolin der Stammkohlenwasserstoff beider ist.

---

[1]) v. **Liebig**, Ann. d. Chem. u. Pharm. 86, 125; 108, 354.

[2]) O. **Schmiedeberg** u. O. **Schultzen**, Ann. Chem. 164, 155.

Die Kynurensäure war demnach eine Chinolinoxykarbonsäure, das Kynurin das entsprechende Chinolinphenol, durch Verlust von Kohlensäure aus derselben entstanden. Dieses Ergebnis deckte sich ohne Zwang mit der Analyse des Baryumsalzes der Kynurensäure, das Schmiedeberg und Schultzen genauer untersucht hatten und stand auch mit ihrer Ansicht im Einklange, dass die Kynurensäure zwei Hydroxylgruppen enthalten müsse.

Die Frage nach der Stellung der beiden Gruppen im Chinolinmolekül, die sowohl im Pyridinkern als auch im Benzolkern verteilt sein konnten, blieb durch diese Untersuchungen unberührt. Sie wurde im ersteren Sinne gelöst, als M. Kretschy[2]) beide Substanzen einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwarf und die als Oxalylanthranilsäure erkannte Kynursäure auffand; jedoch blieb die Stellung beider Gruppen im Pyridinkern zu einander vor der Hand noch unentschieden.

Erst durch die eingehenden Studien von Zd. H. Skraup[3]) über die Konstitution der Chinaalkaloide wurde diese Frage indirekt einer Lösung zugeführt. Durch die Auffindung des Kynurins unter den Oxydationsprodukten des Cinchonins und der Cinchoninsäure hatte er den Weg geebnet, den F. Wenzel[4]) mit Erfolg für die Konstitutionsaufklärung des Chinolinphenols beschritt.

Das aus dem Cinchoninsäureester gewonnene Amid wurde nach der Hofmann'schen Reaktion in das γ-Amidochinolin übergeführt. Schlug zwar der Versuch der direkten Umwandlung der Amidogruppe über die Diazoverbindung in die Hydroxylgruppe in salzsaurer Lösung fehl, weil ein Ersatz durch ein Chloratom eintrat, so half doch die grosse Reaktionsfähigkeit des γ-Chlorchinolins gegen Natriumäthylat leicht über diese Schwierigkeit hinweg, und das entstandene Aethylkynurin liess sich durch konzentrierte Salzsäure leicht in Alkohol und Kynurin spalten. Das Kynurin war als γ-Chinolinphenol erkannt, die Kynurensäure musste eine γ-Oxychinolinkarbonsäure sein, deren Karboxylgruppe entweder die α- oder die β-Stellung einnahm.

---

[1]) M. Kretschy, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1673; M. f. Chem. 2, 57.

[2]) M. Kretschy, M. f. Chem. 4, 156; 5, 16.

[3]) Zd. H. Skraup, M. f. Chem. 7, 518; 8, 801; 9, 821; 10, 726.

[4]) F. Wenzel, M. f. Chem. 15, 453.

Das Formyl-o-amidoacetophenon lässt sich entgegen den Angaben von A. Bischler[1]), der Ameisensäure auf das o-Amidoacetophenon zu lange einwirken liess, in guter Ausbeute erhalten, wenn man 15 g Amidoketon und 20 g wasserfreie Ameisensäure (4 Mol.) 5—10 Minuten gelinde im Sieden erhält. Nach dem Abkühlen giesst man die Reaktionsflüssigkeit in Wasser und krystallisiert das erstarrte Rohprodukt (15 g) aus heissem Alkohol um. Feine glänzende Nadeln vom Schmp. 79°, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht, schwieriger in heissem Wasser und in heissem Ligroïn löslich sind.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_2N$:
N = 8,65%	8,59%.

Das von A. Bischler ausschliesslich erhaltene Formyl-o-Flavanilin vom Schmp. 107° tritt hierbei nur in untergeordneter Menge auf, es befindet sich neben wenig o-Amidoacetophenon in den ameisensauren Mutterlaugen.

Der Chinolinringschluss des Formyl-o-amidoacetophenons zum

Kynurin (γ-Oxychinolin)

weicht in seiner Ausführung nicht von den früher beschriebenen Kondensationen ab, wonach das Säurederivat in geeignet gewählter, wässerig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge gekocht wird und die Ausbeute ist günstig genug, um es für physiologische oder andere Versuche in grösserem Maſsstabe darstellen zu können. Vor dem Wenzel'schen Verfahren scheint das meinige den Vorzug der Einfachheit zu besitzen.

Nach 2—3 stündigem Kochen einer wässerig-alkoholischen Lösung des Säurederivates (14 g, 90 ccm Alkohol, 1 *l* Wasser) mit einem Ueberschuss von Natronlauge am Rückflusskühler ist die Kondensation beendet. Nach der Behandlung mit Wasserdampf, die dazu dient, zurückverseiftes Amidoacetophenon zu entfernen, und nach dem Eindampfen der alkalischen Flüssigkeit auf ein kleines Volumen, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure das salzsaure Kynurin (8,5 g) aus. Durch Zersetzung desselben mit einem geringen Ueberschuss von Soda wird daraus die freie Oxybase erhalten. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen, prismatischen Krystallen ohne Krystallwasser. In Uebereinstimmung mit den Angaben von O. Schmiedeberg und O. Schultzen schmilzt sie bei 201°.

Dass nach diesem Ergebnis sich auch das Verlangen nach einer Darstellungsweise der kostbaren und schwer zugänglichen Kynurensäure einstellte, ist leicht einzusehen. Eine durchsichtige und glatte Synthese klärte die bis dahin nicht gelöste Konstitutionsfrage in Bezug auf die Stellung der Karboxylgruppe im Pyridinkern auf und bot ausserdem den Vorteil, nicht mehr allein von dem Hundeharn abhängig zu sein.

---

[1]) A. Bischler, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1350.

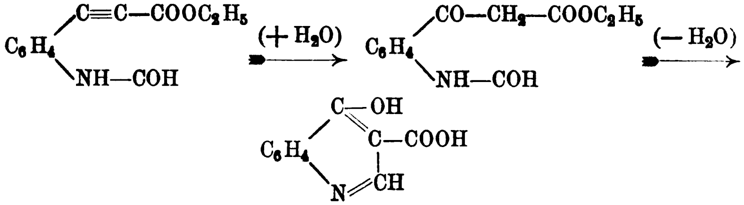
Da die Kynurensäure in einigen Handbüchern als „α-Kynurensäure" angesprochen worden ist, mit welcher Bezeichnung die Karboxylgruppe in die α-Stellung verlegt wird, so lag der Gedanke nahe, das Oxalsäureesterderivat des o-Amidoacetophenons zur Synthese einer Säure von solcher Stellung heranzuziehen. Die Hydroxylgruppe musste sich in γ-Stellung, die Karboxylgruppe in α-Stellung befinden.

$$CH_3{-}CO{-}C_6H_4{-}NH{-}CO{-}COOC_2H_5 = \overline{C_6H_4{-}N = C(COOH){-}CH = C}(OH) + C_2H_5OH.$$

Das durch ½ stündiges Erhitzen gleicher Gewichtsteile o-Amidoacetophenon und Oxalsäureester auf 150—160° erhaltene Oxalsäureestermonoanilid vom Schmp. 128° lässt sich zwar in wässerig-alkoholischer Lösung durch 2 stündiges Kochen mit einem Ueberschuss von Natronlange in die γ-Oxy-α-Chinolinkarbonsäure überführen, allein die durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit erhaltene Säure ist mit der Liebig'schen Kynurensäure nicht identisch. Zur weiteren Reinigung wird sie zuerst aus verdünnter heisser Salzsäure und dann aus 40%iger Essigsäure umkrystallisiert, woraus sie beim langsamen Erkalten in seideglänzenden verfilzten Nadeln erhalten wird, die bei 290° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Obgleich sie bei dieser Operation Kohlensäure abspaltet und wie die Kynurensäure in Kynurin übergeht, so ist sie doch durch ihre Eigenschaften und ihren höheren Schmelzpunkt scharf von jener unterschieden.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:
C = 63,28%	63,49%
H = 4,02 „	3,70 „
N = 7,59 „	7,41 „.

Nach diesem Ergebnis musste die Kynurensäure die γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure sein, deren Synthese aus einer Formylamidobenzoylessigsäure wahrscheinlich war, und zwar aus dem Grunde, weil das Formylamidoacetophenon so leicht in das Kynurin übergegangen war. Obgleich verschiedene Angaben in der Litteratur die Existenzfähigkeit einer Amidobenzoylessigsäure ausschliessen, so stand doch zu erwarten, dass der um ein Molekül Wasser ärmere o-Amidophenylpropiolsäureester resp. dessen Formylderivat in diesem Sinne reagieren würde. Für diese Möglichkeit bot der von v. Baeyer beobachtete Uebergang der Amidophenylpropiolsäure in Amidoacetophenon einen gewissen Anhaltspunkt.



Zur Einführung der Formylgruppe in den Amidophenylpropiolsäureester[1] eignet sich auch hier die wasserfreie Ameisensäure, jedoch empfiehlt es sich, da leicht Komplikationen nach anderer Richtung eintreten, dieselbe in ätherischer Verdünnung und unter guter Kühlung einwirken zu lassen. Die beste Ausbeute konnte erzielt werden, als 2 g frisch bereiteter reiner Ester vom Schmp. 55° und 10 g Ameisensäure, beide mit je 10 ccm wasserfreien Aethers verdünnt, unter guter Eiskühlung auf einander reagierten. Nachdem die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle einer nicht näher untersuchten Verbindung abgesaugt waren, wurde das ätherische Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen und dann mit Wasser verdünnt. Zweckmässig sättigt man zur vollständigen Abscheidung des Reaktionsproduktes die ameisensaure Flüssigkeit mit Soda ab und nimmt dasselbe mit Aether auf, der geringe Mengen des Nebenproduktes ungelöst lässt. Der Aetherrückstand wird in wenig warmen Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisieren fast farblose, seideglänzende, derbe Nadeln, die strahlig von einem Punkte aus angeordnet sind und oft eine erhebliche Länge erreichen. Sie sind der Formyl-o-amidophenylpropiolsäureester vom Schmp. 83°, Ausbeute 1,6 g. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, Ligroïn und Wasser ausgenommen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N$:
N = 6,56 %	6,45 %.

In wässerig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, geht dieser Ester (2,5 g, 40 ccm Alkohol, 250—300 ccm Wasser), nach bekannten Gesetzmässigkeiten nur in eindeutigem Sinne reagierend, in die

Kynurensäure,

die γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure über, die einer zuerst stattfindenden Wasseraufnahme und dann Wasserabspaltung des Esters ihre Entstehung verdankt. Man kann auch annehmen, dass ihre Bildung ohne Wasserbeteiligung, unter Umlagerung des Esters sich vollzieht, doch gebe ich der erstgemachten Annahme den Vorzug aus Gründen, die sich aus der Bildung des o-Amidoacetophenons aus der Amidophenylpropiolsäure ergeben.

---

[1] Baeyer u. Bloem, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2147. v. Richter, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 679.

Aus der erkalteten und filtrierten Reaktionsflüssigkeit fällt auf Zusatz von Salzsäure die Kynurensäure (2 g) in verfilzten Nädelchen aus, die zur weiteren Reinigung in sodaalkalischer Lösung mit Tierkohle gekocht wird. Nach dem Wiederausfällen mit Salzsäure wird sie entweder aus einem Gemisch heisser 40%iger Essigsäure und etwas Salzsäure oder aus kochendem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisiert. So erhält man prachtvolle, silberglänzende Nadeln oder kleine, glänzende, flache Prismen, die unter heftigem Aufschäumen und Kohlensäureabgabe bei 266—267° schmelzen und in Kynurin übergehen. Durch dieses Verhalten und durch den Schmelzpunkt erweist sie sich mit der Natursäure identisch, die O. Schmiedeberg und O. Schultzen (Schmp. 265—266°) aus dem Hundeharn darstellten. M. Kretschy fand den Schmelzpunkt seiner Hundeharnsäure niedriger, bei 257—258°.

Die aus Alkohol krystallisierte Säure war krystallwasserfrei und gab folgende Analysenwerte:

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:
C = 63,39%	63,49%
H = 3,82 „	3,70 „
N = 7,52 „	7,41 „.

Wie die Natursäure giebt die synthetische Säure die Jaffé'sche Reaktion[1]). Der durch Kaliumchlorat und Salzsäure erhaltene Trockenrückstand wird durch Befeuchten mit Ammoniak zuerst braungrün, dann smaragdgrün gefärbt.

Nach Analogie mit den eben beschriebenen Versuchen liess die Kondensation des Acetyl-o-Amidophenylpropiolsäureesters die intermediäre Bildung eines Acetylamidobenzoylessigesters voraussehen, der in zweideutigem Sinne zum Ringschluss befähigt sein musste, weil Säure- und Karbonylrest nach dem Typus (—CO—CH_2—R) zusammengesetzt sind.

$$CH_3-CO-NH-C_6H_4-C\equiv C-COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$CH_3-CO-NH-C_6H_4-CO-CH_2-COOC_2H_5.$$

$$CH_3-CO-NH-C_6H_4CO-CH_2-COOC_2H_5$$
$$-H_2O\begin{cases} = \overline{C_6H_4-N = C(CH_3)-C(COOH) = C}(OH) + C_2H_5OH \\ = \overline{C_6H_4-N = C(OH)-CH = C}(CH_2-COOH) + C_2H_5OH. \end{cases}$$

Beim Eintragen des Amidophenylpropiolsäureesters in etwa der 6—8fachen Menge schwach erwärmten Essigsäureanhydrids scheidet sich das Acethylderivat alsbald in feinen konzentrisch gruppierten farblosen Nadeln vom Schmp. 124° ab, die direkt für die Kondensation Verwendung finden können.

---

[1]) M. Jaffé, Hoppe-Seyler, Z. f. phys. Chem. 7, 399.

Erhitzt man dieselben in wässerig-alkoholischer Lösung (3,0 g, 60 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser) mit einem Ueberschuss von Natronlauge 2—3 Stunden am Rückflusskühler und dampft dann auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich schon während dieser Operation, noch mehr aber beim Erkalten ein krystallinisches Produkt ab, welches aus heissem Alkohol in blättchenartigen Nadeln vom Schmp. 223° auskrystallisiert.

Statt der Chinolonessigsäure, die als α-Oxychinolin zu erwarten war, ist deren Spaltungsprodukt, das um ein Molekül Kohlensäure ärmere Lepidon, das α-Oxy-γ-Methylchinolin entstanden. Da die Chinolonessigsäure nach den Angaben von E. **Beestehorn**[1]) und E. **Garben** in alkalischer Lösung beständig ist und keinenfalls Kohlensäure abspaltet, so muss man die Bildung des Lepidons auf eine intermediäre Abspaltung von Kohlensäure aus der Acetylamidophenylpropiolsäure zurückführen, die zuerst in Acetylamidophenylacetylen und unter Wasseraufnahme in das Acetylamidoacetophenon übergeht, das in früher beschriebener Weise zum Lepidon kondensiert wird. Diesem Uebergange verdankt wohl auch das γ-Oxychinaldin, das sich in sehr geringer Menge unter den Reaktionsprodukten nachweisen lässt, seine Entstehung.

Als γ-Oxychinolinabkömmling bildet sich die in der α-Stellung methylierte Kynurensäure. Sie ist mit der von **Conrad**[2]) und **Limpach** beschriebenen α-Methyl-γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure identisch, die später von **Niementowski**[3]) durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetessigester in geringer Ausbeute erhalten wurde.

Aus der obigen alkalischen Reaktionsflüssigkeit wird sie durch Salzsäure abgeschieden. Durch Lösen in Soda und Wiederausfällen lässt sie sich von noch vorhandenem Lepidon reinigen. Aus viel heissem Alkohol krystallisiert sie in kleinen, derben, prismatischen Krystallen, die bei 247—248° unter Aufschäumen schmelzen und in das γ-Oxychinaldin übergehen.

Wenn man in Erwägung zieht, dass sich Gesetzmässigkeiten bei diesen Oxychinolinsynthesen an einer Reihe von Beispielen begründen liessen, und dass sich an der Hand theoretischer Betrachtungen bei

---

[1]) E. **Beestehorn** u. E. **Garben**, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3439.

[2]) **Conrad** u. **Limpach**, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1975.

[3]) v. **Niementowski**, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1396.

Anwendung der o-Amidophenylpropiolsäure neue Gesichtspunkte daraus entwickelten, durch welche diese Methode eine Erweiterung erfuhr, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass die aufgefundenen Regeln nicht nur auf Benzolabkömmlinge allein beschränkt sein werden, sondern auch für andere Ringsysteme Giltigkeit haben werden, insofern die beiden den neuen Ring schliessende Gruppen die Konstitution und die benachbarte Stellung besitzen, die beim Benzol den Erfolg ausmachten.

Dabei habe ich zunächst Verbindungen im Auge, die vom Naphtalin, Chinolin oder Pyridin abstammen.

Es ist anzunehmen, dass ein Amidopyridylmethylketon, ein Amidoacetophenon des Pyridins, eine α- oder γ-Amidonikotinsäure, β-Amidopikolinsäure und andere Säuren, die in Bezug auf Stellung der in Betracht kommenden Gruppen der Anthranilsäure gleichen, sich unter ähnlichen Kautelen bei Anwendung geeigneter Säurereste zu neuen Ringsystemen kondensieren lassen, die in pharmakologischer Hinsicht den Alkaloiden vielleicht sehr nahe stehen werden. Hat es im Hinblick auf die noch schwebende Frage nach der Konstitution der Chinaalkaloide nicht etwas Verlockendes an sich, aus einem acetylierten o-Amidobenzoyl-γ-pyridoylmethan einen Kohlenwasserstoff aufzubauen, der dem in seiner Konstitution nicht ganz aufgeklärten Stammkohlenwasserstoff dieser Pflanzenbasen schon sehr nahe käme?

Karlsruhe, im Juli 1901.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber Oxydationswirkungen der Kupfersalze.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 15. IX. 1901.)

Eine Anzahl von oxydierenden Wirkungen der Kupfersalze, bezw. des Kupferoxyds auf verschiedene organische Substanzen ist seit längerer Zeit bekannt, wie ja denn, um nur an einige wenige Beispiele zu erinnern, gewisse alkalische Kupfersalzlösungen, welche fixes Alkali oder Ammoniak enthalten, gelegentlich auch Lösungen organischer Kupfersalze, wie des Kupferacetates, zur qualitativen Erkennung und öfters zu quantitativen Bestimmungen teils von Zuckerarten, teils von einzelnen anderen Kohlenhydraten, teils auch von anderweitigen organischen Verbindungen benützt werden.

Vor einer Reihe von Jahren wurden, wenn auch unabhängig von einander, so doch in gegenseitigem Einverständnis, von C. F. Schönbein und dem Verfasser eine Anzahl von Oxydationswirkungen von Cuprisalzen, insbesondere auf Jodkaliumstärkelösung, sowie auf alkoholische Guajakharzlösung beobachtet und beschrieben, welche nicht allein theoretisch-chemisches Interesse aufweisen dürften, sondern auch in der analytischen Chemie zur Auffindung kleiner Mengen von Kupfer oder von Cyanverbindungen verwertbar und deshalb unter dem Namen „Guajak-Kupfer-Reaktion auf Blausäure“ bekannt geworden sind. Später wurde durch ergänzende Versuche dargelegt, dass die erwähnten oxydierenden Wirkungen von Kupfersalzen nicht allein unter Mitwirkung von Cyanwasserstoff, sondern auch der verschiedensten anderen einfacheren und komplizierteren Cyanverbindungen eintreten. Endlich habe ich unlängst in dieser Zeitschrift[1]) Veranlassung genommen, in einlässlicher Weise auf die Analogien hinzuweisen, welche die Erscheinungen der Guajak-Kupfer-Reaktionen bei Gegenwart von Cyanverbindungen mit den oxydierenden Wirkungen der Kupfersalze auf Aloin[2]) verbinden und zugleich zu zeigen, dass, dank des an die Färbekraft des „Guajakblaus“ erinnernden Färbungsvermögens des „Aloinrotes“, d. h. eines labilen Oxydationsproduktes des Aloins, auch mit Hilfe dieser Aloin-Kupfer-Reaktion die winzigsten Mengen von gelöstem, d. h. in Form einer Cupriverbindung vorhandenem Kupfer, aber auch die kleinsten Mengen gewisser Cyanverbindungen und, — um es hier schon beizufügen, auch von anderen Körpern, wie z. B. von Haloidsalzen, von Alkaloiden etc. aufgefunden werden können.

In den nachstehenden Mitteilungen sollen selbstverständlich alle früheren auf die genannten beiden Cyan-Kupfer-Reaktionen bezüglichen Angaben als bekannt vorausgesetzt und nur solche dahin gehörige Reaktionen erwähnt werden, welche als ergänzende Beobachtungen zu betrachten und bisher noch nicht beschrieben sind. Die im folgenden mitzuteilenden Thatsachen sind vielmehr die Ergebnisse einer nicht geringen Zahl von Versuchen, welche zu dem Zwecke angestellt wurden, nicht allein die durch Mitwirkung von Cyanverbindungen bedeutend verstärkten Oxydationswirkungen der Cuprisalze auf eine Reihe weiterer oxydabler Substanzen zu prüfen (nachdem bisher im wesentlichen nur über Verhalten der Guajakharzlösung, des Jodkaliumstärkekleisters sowie der Aloinlösung eingehendere Versuche vorlagen), — sondern namentlich auch, auf Grund älterer Beobachtungen Schönbein's, sowie verschiedener eigener Erfahrungen, einige merkwürdige „aktivierende" Wirkungen zu studieren, welche verschiedene, untereinander in keinerlei Zusammenhang stehende anorganische und organische Verbindungen auf das oxydierende Vermögen von Kupfersalzen gegenüber einer Anzahl organischer Substanzen ausüben, — Wirkungen, welche mir in theoretischer Beziehung die vollste Beachtung zu verdienen scheinen. Während nämlich z. B. bei den Cyanverbindungen, oder wenigstens bei einigen derselben, die verstärkende und beschleunigende Wirkung auf das Oxydationsvermögen von Kupfersalzen[1]) gegenüber bestimmten Stoffen ungezwungen auf die durch chemische Umsetzungen bewirkte Bildung neuer Cupriverbindungen, deren eminente Oxydationswirkung das Experiment bezw. der Kontrollversuch leicht beweist, zurückgeführt werden kann, scheinen dagegen gewisse andere Substanzen (so z. B. einzelne starkreduzierende Körper, verschiedene kolloidale Edelmetalle und andere Stoffe) einen analogen „aktivierenden" Einfluss lediglich durch Kontakt oder durch eine sog. „prädisponierende Wirkung" auszuüben und diese letzteren Erscheinungen sind, mit andern Worten, zur Zeit noch keiner befriedigenden Erklärung zugänglich!

---

[1]) Arch. Pharm. 238 (1900), S. 42 u. 279.

[2]) Die ersten Versuche über das Verhalten des Aloins zu Kupfersalzen gehen, wie bekannt, auf den schweizerischen Apotheker Klunge (in Aubonne, Kt. Waadt) zurück, wie denn zufälligerweise auch die ersten Beobachtungen über die Guajak-Kupfer-Blausäure-Reaktion mit dem Namen eines schweizer. Pharmazeuten, Apotheker Pagenstecher in Bern, verknüpft sind.

Um spätere Wiederholungen thunlichst zu vermeiden, seien hier die zur Beobachtung der verschiedenen Oxydationswirkungen verwendeten Lösungen oxydabler Substanzen angeführt, wobei zu erinnern ist, dass dieselben nicht direkt zu den Versuchen dienten, vielmehr jeweilen mit grösseren oder kleineren Mengen, sei es von Wasser oder von Alkohol, je nach obwaltenden Umständen, versetzt wurden, sodass es sich bei vielen Versuchen um sehr weitgehende Verdünnungen des oxydierbaren Stoffes handelte.

Neben

1. Jodkaliumstärkelösung (ca. 0,2% reines Jodkalium und 2% Stärke enthaltend und abwechselnd mit analogen Jodzink- und Jodkadmium-Stärkelösungen verwendet).

---

[1]) An dieser Stelle muss immer wieder an die oft übersehene, schon in meinen früheren Publikationen über diese Materie angeführte Thatsache erinnert werden, dass die Lösungen der anorgan. u. organ. Cuprisalze, je nach den Bedingungen der Konzentration und namentlich der Temperatur unter Umständen die Guajakharzlösung direkt zu bläuen, bezw. die Aloinlösung direkt zu röten vermögen, was natürlich bei allen hier einschlagenden Reaktionen, deren Empfindlichkeit eine weitgehende ist, zu sorgfältigen Kontrollbeobachtungen auffordert.

2. Guajaklösung, bezw. 1 prozentiger weingeistiger Lösung naturellen Guajakharzes oder ½ prozentiger Chloroform-Lösung von reiner Guajakonsäure, gelangten im weiteren zur Anwendung:

3. Indigolösung (Lösung annähernd neutralen Indigkarmins, in 20 mm weiter Glasröhre eben noch durchscheinend).

4. Alkoholisch-wässerige Cyanin-Lösung (ca. 0,1 % Cyanin führend).

5. Verdünnte wässerige Pyrogallol-Lösung (0,1—0,5 %).

6. Alkoholisch-wässerige Brasilin-Lösung (0,1—0,2 %).

7. Gesättigte wässerige Anilin-Lösung.

8. Verdünnte wässerige Lösung von Paraphenylendiamin (0,1—0,2 %).

9. Alkoholisch-wässerige Guajakollösung (1—2 %).

10. Alkoholisch-wässerige Aloin-Lösung (Barbadoes-Aloin ca. 1 %), sowie endlich eine Anzahl von Alkaloiden).

In den nachstehenden Mitteilungen sollen die wichtigsten Ergebnisse der angestellten Beobachtungen angeführt werden, wobei erläuternde Bemerkungen und namentlich Hinweisungen auf bereits früher veröffentlichte Thatsachen nur in soweit ihre Stelle finden sollen, als dies zum richtigen Verständnis der Versuchsergebnisse notwendig erscheint. Ausserdem soll dieser Anlass dazu benützt werden, um auf Grund neuerer Erfahrungen von E. Paetzold[1]) auf eine von dem bisherigen Verfahren abweichende Methodik bei den Guajakharz-Reaktionen aufmerksam zu machen, welche nicht allein bei den Oxydationswirkungen der Kupfersalze, sondern auch zahlreicher anderer oxydierender Substanzen wegen Erhöhung der Empfindlichkeit und besonders der Stabilität der Reaktionen erhebliche Vorteile bietet.

Zuvor aber seien der Besprechung der einzelnen „aktivierenden“ Stoffe einige Bemerkungen zur Orientierung vorausgeschickt. Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass die Kupfersalze (unter welcher Bezeichnung hier stets die Cuprisalze verstanden sein sollen) einer Anzahl der oben angeführten oxydablen Substanzen gegenüber in einzelnen Fällen schon direkt und bei gewöhnlicher Temperatur Oxydationswirkungen unter Bildung gefärbter Produkte zu äussern vermögen, wobei, analog der direkten Wirkung von Kupfersalzen auf Guajakharzlösung, neben den Temperaturbedingungen namentlich auch die Konzentration der Kupferlösung von Belang ist. In anderen Fällen dagegen wirken Kupfersalze selbst in relativ konzentrierterer Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme sichtbar, d. h. unter Bildung gefärbter Oxydationsprodukte

---

[1]) Beiträge zur pharmakognost.-chem. Kenntnis des Guajakholzes und Guajakharzes, sowie des „Palo balsamo“. Inaug.-Diss. Strassburg 1901.

(z. B. bei Pyrogallol, Anilin, Guajakol etc.) oder aber unter Entfärbung des oxydablen Reagens (Cyanin, Indigo) auf die betreffenden Substanzen ein. Es wird somit dann von einer „aktivierenden“ Wirkung eines chemischen Stoffes bei den durch Kupfersalze hervorgebrachten Oxydationserscheinungen zu sprechen sein, wenn die beobachteten Färbungs- oder Entfärbungsreaktionen unter sonst genau gleichen Bedingungen der Zusammensetzung der Lösungsmittel, des Verdünnungsgrades und der Temperatur nicht oder sehr viel langsamer und schwächer eintreten, oder wo z. B. eine mit Kupfersalz allein erst bei längerer Erwärmung auftretende Reaktion in Gegenwart des „aktivierenden“ Körpers schon in der Kälte mehr oder weniger rasch eintritt.

In zweiter Linie ist daran zu erinnern, dass, wie schon oben angedeutet, nicht alle wirksamen Substanzen, welche hier der einfacheren Uebersicht halber, als „aktivierend“ bezeichnet werden, hinsichtlich ihrer Wirkungen unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten sind, wie denn z. B. bei Mischung gewisser gelöster Cyanverbindungen mit Kupfersalzen, wie längst bekannt, neue Verbindungen als Niederschläge abgeschieden werden (z. B. Kupfercyanürcyanid, Kupferferricyanid, Kupferrhodanid etc.), welche namentlich in frischgefälltem Zustande und bei Mitwirkung des Wassers äusserst intensive Oxydationswirkungen entfalten, wie dies beispielsweise bei Kupferrhodanid in fast rätselhaftem Grade der Fall ist. Bei Einwirkung gewisser anderer Cyanverbindungen, wie z. B. des Jodcyans oder verschiedener organischer Cyanderivate, können wir analoge Umsetzungen durch Beobachtung und Versuch zunächst nicht konstatieren und sind auf die Annahme von Kontaktwirkungen angewiesen, wie dies bei der Mehrzahl der „aktivierenden“ Stoffe der Fall ist.

Endlich darf nicht übergangen werden, dass manche der mit intensiven Färbungen (oder Entfärbungen) verknüpften Oxydationswirkungen der Kupfersalze, sei es bei Abwesenheit, sei es bei Gegenwart „aktivierender“ Substanzen nicht sofort, d. h. im Laufe der ersten Sekunden oder Minuten zu beobachten sind, sondern erst nach etwas längerer Zeit, z. B. nach 5—10—20 Minuten, eintreten, sodass bei vergleichenden Beobachtungen auf diesem Gebiete stets auch der bei so vielen Reaktionen wichtige Faktor der Zeitdauer bis zum Eintritte der unseren Sinnen zugänglichen Reaktionserscheinungen zu berücksichtigen ist. Wer, unter Beachtung der obigen Bemerkungen, einzelne der zu beschreibenden Versuche aus Interesse für die sich daran knüpfenden Fragen, wiederholt, wird leicht Gelegenheit finden, zu konstatieren, in welch verblüffender Weise in einzelnen Fällen der Zusatz sehr kleiner Mengen einer „aktivierenden“ Substanz zu einer längere Zeit hindurch unverändert bleibenden Mischung stark verdünnter Kupferlösung mit einer oxydablen Materie sehr rasch eine fast undurchsichtige Braun- oder Rotfärbung hervorruft.

I. Cyanverbindungen.

1. Cyanwasserstoff.

Zu den Versuchen wurden abwechselnd teils verdünnte wässerige Blausäure, teils eine verdünnte mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzte Lösung von Kalium- oder Ammoniumcyanid verwendet. Da das Verhalten der Blausäure sowie der übrigen noch zu behandelnden Cyanverbindungen (mit Ausnahme des Jodcyans), insoweit es die Einwirkung der Kupfersalze auf Jodkaliumstärkelösung sowie auf Guajakharzlösung betrifft, in eingehender Weise schon früher von mir beschrieben wurde[1]), so ist hier nur der aktivierenden Wirkung auf Kupfersalze bei Anwendung anderweitiger oxydabler Stoffe zu erwähnen. Cyanwasserstoff äussert eine deutliche, zum Teil stark aktivierende Wirkung, insbesondere bei Indigo (in der Wärme), Cyanin, Brasilin, Paraphenylendiamin, Guajakol und Aloin, während dagegen die Wirkung bei Zusatz zu verdünnten Kupfersalzlösungen, die mit Pyrogallol oder Anilin versetzt sind, eine merklich schwächere ist.

Intensiv blaugefärbte verdünnte Indigolösung, welche mit weit weniger als 1% Kupfersalz (es wurden hauptsächlich Sulfat und Formiat verwendet) versetzt ist, wird nach Zusatz selbst kleiner Mengen Blausäure in der Wasserbadtemperatur sehr bald entfärbt, während selbst eine 1%, durch Indigolösung tiefblau gefärbte Kupfersalzlösung in der Wärme unverändert bleibt, oder höchstens etwas hellere Färbung annimmt.

Die Cyaninlösung wird durch verdünnte Kupfersalze kaum verändert, dagegen bei gleichzeitiger Gegenwart von nur wenig Cyanwasserstoff relativ rasch entfärbt, wobei es sich nicht um die bekannte, selbst durch stark verdünnte Säuren bewirkte und durch Alkalien wieder aufgehobene Entfärbung der blauen Lösung handelt, vielmehr um die schon von Schönbein beobachtete Bildung eines farblosen labilen Oxydationsproduktes.

Die gelbgefärbte Brasilinlösung wird selbst durch stark verdünnte Kupfersalze bei gleichzeitigem Zusatz von einigen Tropfen Blausäurelösung deutlich gerötet und ebenso erfolgt unter gleichen Umständen eine rasche und intensive Rötung einer selbst stark verdünnten Lösung von Paraphenylendiamin, welche auch dann noch eintritt, wenn die mit dieser Lösung versetzte Kupfersalzlösung nur $^1/_{2000}$ Sulfat enthält.

---

[1]) S. namentl. Schweizer. Wchschr. f. Pharm. 1868, S. 125; Wittstein's V.-J.-Schr. f. prakt. Pharm. 1869, II.; Ber. d. d. chem. Ges. 1869, S. 730 und 1870, S. 21.

Bei einer stark verdünnten, mit einigen Tropfen Guajakollösung vermischten Kupferformiatlösung bewirkt ein gleichzeitiger Zusatz von etwas verdünnter Blausäure starke orangerote Färbung, während bei Sulfat die oxydierende Wirkung auf Guajakol eine schwächere ist und die Färbung kaum über orangegelb hinausgeht. Der hier betonte Unterschied in der Wirkung anorganischer und organischer Cuprisalze scheint ein mehr oder weniger durchgreifender zu sein, wie denn auch schon früher von mir nachgewiesen worden ist, dass die organischen Kupfersalze eine relativ viel intensivere direkt bläuende Wirkung auf Guajakharz ausüben, als die anorganischen Salze, wie namentlich das Kupfersulfat. Hieraus erklärt sich, dass eine Kupferlösung, welche z. B. $^1/_{10000}$—$^1/_{15000}$ Cu als Sulfat enthält und in diesem Zustande ohne direkte Wirkung auf weingeistige Guajakharzlösung ist, noch eine sehr deutliche Bläuung bewirkt, wenn die gleiche Kupfermenge als Acetat oder Formiat in der Lösung enthalten ist. Es kann daher nicht Wunder nehmen, dass im allgemeinen zur „Aktivierung“ einer organischen Kupfersalzlösung von solcher Verdünnung, dass eine direkte Oxydationswirkung z. B. auf Guajakharz, Aloin, Paraphenylendiamin ausbleibt, bezw. nur äusserst langsam erfolgt, eine erheblich geringere Menge der aktivierenden Verbindung erforderlich ist, als bei einer die gleiche Menge Cu führenden Lösung des Kupfersulfates. Die aktivierenden Wirkungen des Cyanwasserstoffs, sowie anderer Cyanverbindungen bei Kontakt mit kupferhaltigen Aloinlösungen sind bereits früher (l. s. c.) dargelegt worden und bedürfen keiner Wiederholung, geben vielmehr höchstens zu der Bemerkung Anlass, dass die seit den letzten diesbezüglichen Publikationen weiter gesammelten Erfahrungen mehr und mehr die ganz ungewöhnliche Empfindlichkeit der Aloin-Kupferreaktion, besonders hinsichtlich des Kupfers bestätigt haben.

2. Ferrocyankalium und lösliche Ferrocyanide.

Das gelbe Blutlaugensalz übt, infolge der Bildung von Ferrocyankupfer einen deutlich aktivierenden Einfluss namentlich bei der Indigolösung, bei Paraphenylendiamin und bei Aloin aus, während dagegen bei den übrigen oxydablen Substanzen meist eine weit schwächere oder auch keine merkliche Wirkung wahrzunehmen ist; in einzelnen Fällen, wie z. B. bei Guajakol, ist eine Rötung der Lösung nur bei Anwendung von Kupferformiat, nicht aber von Sulfat zu konstatieren (vgl. o.).

3. Ferricyankalium und Ferricyanide.

Erheblich intensiver als der Einfluss der Ferrocyanide ist derjenige des roten Blutlaugensalzes und der übrigen löslichen Ferricyanide, wie denn aus meinen früheren Angaben schon ersichtlich ist, dass sich das Ferricyankupfer z. B. der Guajakharzlösung und dem Jodkaliumstärkekleister gegenüber durch sehr starke Oxydationswirkung auszeichnet. Bekanntlich vermögen Lösungen des Kaliumferricyanids eine grosse Zahl von Substanzen, u. a. z. B. Morphin, Acetanilid, Guajakol etc. ziemlich energisch zu oxydieren, wobei, wie bei letztgenanntem Körper, eventuell starke Oxydationsfärbungen auftreten. Nichtsdestoweniger lässt sich bei Anstellung der nötigen Kontrollversuche der auffallende Einfluss dieser Cyanverbindung sehr leicht beobachten; derselbe manifestiert sich u. a. besonders bei Indigolösung (in der Wärme), welche bei Abwesenheit von Kupfersalz durch stark verdünnte Lösungen des Ferricyanids nicht verändert wird, sodann bei Cyanin, Anilin, Paraphenylendiamin, Guajakol und Aloin.

4. Lösliche Sulfocyanide (Rhodankalium und -Ammonium).

Der intensiv aktivierenden Wirkung dieser Cyanverbindungen auf das Oxydationsvermögen der Kupfersalze ist schon oben gedacht worden und verdient hier nur betont zu werden, dass dieselbe auch bei sehr starker Verdünnung sowohl des Kupfer- als des Rhodansalzes für fast sämtliche hier in Frage kommenden oxydablen Reagenzien zu konstatieren ist, mit Ausnahme des Anilins und Brasilins, bei denen die Beobachtung durch die reichliche Ausscheidung gelbgefärbter Körper beeinträchtigt wird. Sehr auffallend ist die Aktivierung besonders bei Indigolösung (namentlich in der Wärme), bei Paraphenylendiamin, Aloin und Guajakol, welch letztere Substanz bei Mischung ihrer stark verdünnten Lösung mit $^{1}/_{5000}$ Kupfersulfat (oder $^{1}/_{10000}$ Kupferformiat) nebst wenigen Tropfen schwacher Rhodansalzlösung rasch eine stark rotbraune Färbung entwickelt. Dass die sämtlichen unter dem Einflusse des Sulfocyanides erfolgenden energischen Oxydationswirkungen auch schon durch minime Mengen Sulfocyankupfer (Cuprisulfocyanid), Gegenwart von Wasser vorausgesetzt, bewerkstelligt werden, bedarf nach früheren Andeutungen kaum noch der Erwähnung.

5. Lösliche Nitroprusside.

Auch bei diesen Verbindungen ist eine auffallende aktivierende Wirkung besonders in den Fällen zu beobachten, wo nicht schon bei Kontakt von Nitroprussidsalz mit oxydablen Stoffen unter Reduktion des ersteren bestimmte Färbungen auftreten, so besonders bei Indigolösung, welche an und für sich durch Nitroprussidsalz auch in der Wärme nicht entfärbt wird, sodann bei Pyrogallol, Anilin, Guajakol und Aloin. In analoger Weise, wie das Sulfocyankupfer vermag auch das frisch gefällte Nitroprussidkupfer verschiedene Oxydationswirkungen in viel auffälligerer Weise zu äussern, als die gewöhnlichen Kupfersalze (so die Bläuung des Guajakharzes, die Entfärbung des Cyaninwassers, die Gelbrotfärbung der Brasilinlösung, die Braunrotfärbung des Paraphenylendiamins usw.), eine Erscheinung, die in Verbindung mit den intensiv oxydierenden Wirkungen anderer Cyanverbindungen des Kupfers, sowie auch mit einigen anderen Eigenschaften derselben die von mir schon früher geäusserte Meinung nahelegt, dass denselben nicht die gewöhnlich angenommene Zusammensetzung zukommt, sondern dass sie möglicherweise als lockere, einem labilen Zustande entsprechende Verbindungen des Kupferoxydes mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren anzusehen sind.

6. Jodcyan.

Das Jodcyan zeichnet sich im allgemeinen durch eine auffallende, in einzelnen Fällen sehr starke aktivierende Wirkung auf das Oxydationsvermögen der Kupfersalze aus, — eine Wirkung, die um so bemerkenswerter ist, als sie schon durch kleine Mengen hervorgerufen wird und als das Jodcyan nicht wie verschiedene andere Cyanverbindungen mit Kupfersalzlösungen sich unter Bildung und Ausscheidung neuer Verbindungen umsetzt, mit welchen die betreffenden Oxydationswirkungen in Beziehung gesetzt werden könnten. Sehr auffällig ist die Beschleunigung und Verstärkung dieser Oxydationswirkungen namentlich bei Indigolösung, welche selbst bei Anwesenheit von wenig Kupfersalz schon nach Zusatz sehr kleiner Mengen von Jodcyan in der Wärme energisch entfärbt wird, ferner bei Cyanin, Pyrogallol, Paraphenylendiamin und Guajakol, bei welch letzteren schon bei Gegenwart von $^1/_{50000}$ Kupfersalz (Sulfat und besonders Formiat) nach Jodcyanzusatz rasche und intensive Braun- bzw. Rotbraunfärbung eintritt. Endlich mag in Ergänzung früherer Angaben über Aloin erwähnt werden, dass die Aloinlösung nach Zusatz einer verdünnten, etwas Jodcyan enthaltenden Kupfersalzlösung sich sehr bald verändert, d. h. den charakteristischen tief himbeerroten Farbton des gelösten Aloinrotes annimmt, wie denn überhaupt die jodcyanhaltige Kupferlösung noch nach längerer Zeit eine Reihe von Oxydationsreaktionen der Kupfersalze in augenfälligster Weise bewirkt.

7. Organische Cyanide und Sulfocyanide.

Dass eine Anzahl hierher gehöriger Verbindungen wie z. B. verschiedene Nitrile und Senföle noch mit sehr verdünnten Kupfersalzlösungen Bläuung des Guajakharzes hervorrufen, ist schon vor längerer Zeit gezeigt worden und ebenso wurden hinsichtlich des Aloins analoge Beobachtungen unlängst von mir mitgeteilt. Es kann deshalb nicht Wunder nehmen, dass die erwähnten Substanzen auch bei anderweitigen Oxydationswirkungen der Kupfersalze einen aktivierenden Einfluss äussern, obwohl derselbe weit weniger auffällig erscheint und überdies eine direkte Umsetzung der organischen Cyanverbindungen mit den Kupfersalzen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu konstatieren ist.

Eine positive Wirkung lässt sich zunächst bei den organischen Sulfocyaniden, insbesondere bei Methylsenföl wahrnehmen, welches eine relativ rasche und sehr deutliche Entfärbung der Cyaninlösung durch verdünnte Kupfersalze herbeiführt, während sich in dieser Richtung die organischen Cyanide (normales Cyanmethyl und Cyanäthyl) nahezu neutral verhalten bezw. nur sehr langsame Wirkung äussern. Dagegen zeigt sich sowohl bei den organischen Cyaniden z. B. Cyanmethyl wie bei den Senfölen (z. B. Methylsenföl) eine energisch aktivierende Wirkung auf Gemische von kleinen Mengen Kupfersalz mit Lösungen von Pyrogallol, Brasilin und Paraphenylendiamin, und zwar treten die bei diesen Reaktionen zu beobachtenden Braun-, Rot- und Rotbraunfärbungen besonders intensiv bei Anwendung von organischen Kupferoxydsalzen (Formiat) ein, während bei Kupfersulfat und anderen anorganischen Kupfersalzen die Wirkung eine weit schwächere ist[1]).

Die eigentümliche Beeinflussung verschiedener Oxydationsreaktionen der Kupferoxydsalze durch Cyanverbindungen gab Veranlassung zur Prüfung der Frage, ob auch einzelne Alkaloide und Bitterstoffe bei gleichzeitiger Behandlung mit Kupfersalzen und Cyanverbindungen Oxydationsfärbungen liefern, welche etwa als Identitätsreaktionen zu verwerten wären. Die vorläufigen Versuche, welche zu diesem Zwecke mit den Pflanzenbasen Strychnin, Brucin, Veratrin, Kodein, Morphin, sowie mit Digitalin unter Anwendung von Kupfersalz mit Ferricyaniden, Sulfocyaniden, Nitroprussiden und Jodcyan angestellt wurden (wobei behufs Beobachtung von Zonenreaktionen die beteiligten Substanzen zum Teil in konzentrierter Chloralhydratlösung, zum Teil in Wasser oder Alkohol gelöst zur Verwendung gelangten) ergaben im allgemeinen negative Resultate, insofern lediglich bei Einwirkung einer mit wenig Ferricyankalium vermengten Kupfersalzlösung auf die genannten Alkaloide (nicht aber bei Digitalin) auffällige Färbungen auftreten, so z. B. eine dunkel rotbraune Färbung bei Brucin und Morphin, eine hellviolettrote bei Strychnin.

---

[1]) An dieser Stelle mag daran erinnert werden, dass bereits vor einigen Jahren von zwei französischen Autoren (Bourquelot u. Bongault, Journ. de pharmacie et de chimie 1897, 120) auf die Rötung des Guajakols, sowie auch auf die Oxydation des Kreosols, α-Naphthols und Veratrylamins durch blausäurehaltige Kupferlösung hingewiesen worden ist. Die gleichzeitig mitgeteilte Beobachtung der Erhöhung der Oxydationswirkung der Kupfersalze durch Erwärmung (ohne Mitwirkung von Cyanverbindungen) wurde von dem Verf. dieser Abhandlung schon im Jahre 1874 (Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem., Heft I) veröffentlicht.

8. Jod.

Dass diese Substanz in einer Reihe von Fällen mehr oder weniger stark aktivierenden Einfluss auf Kupfersalze in ihren oxydierenden Wirkungen ausübt, ist von vornherein schon deshalb zu erwarten, weil das Jod gewissen Stoffen, wie z. B. dem Guajakharze gegenüber, intensiv oxydierend bezw. bläuend wirkt und sodann bekanntlich gebildetes Kupferjodid sehr leicht unter Jodabscheidung in Jodür oder Jodür-Jodid übergeht, woraus sich u. a. die stark bläuende Wirkung konzentrierterer Kupfersalzlösungen auf Jodkaliumstärkekleister erklärt. Allein es übt das Jod, wie Versuche zeigen, auch bei solchen oxydablen Stoffen, welche durch dasselbe nicht oder kaum merklich verändert werden, wie z. B. der Indigolösung, dem Brasilin, Aloin und Paraphenylendiamin eine deutlich aktivierende Wirkung auf Kupfersalze aus, welche sich in der Entfärbung des Indigos und der Rötung der anderen Substanzen kund giebt, während andererseits bei Pyrogallol und Guajakol keine Oxydationswirkung zu konstatieren ist. Ob und inwieweit die eben genannten oxydierenden Wirkungen auf ein starkes indirektes Oxydationsvermögen des bei Einwirkung von Jod auf Kupfersalze entstehenden Kupferjodides zurückzuführen sind, werden spätere unter präcisen Versuchsbedingungen auszuführende Beobachtungen zu entscheiden haben.

9. Haloidsalze.

Sehr bemerkenswert ist der stark aktivierende Einfluss, welchen lösliche Chloride und Bromide (die Jodide kommen wegen der oben unter Jod berührten Verhältnisse hier nicht in Frage) auf gewisse Oxydationsreaktionen der Kupfersalze ausüben und welcher deshalb auch zur Erkennung sehr geringer Mengen von Kupfer oder von Haloidsalz verwendet werden kann. Schon in früheren Mitteilungen über die Guajak-Kupfer-Reaktionen (l. s. c.) habe ich gezeigt, dass jede Kupfersalzlösung (einschliesslich der Kupferchloridlösung), welche infolge stärkerer Verdünnung ohne jegliche Wirkung auf Guajakharz ist, sofort zur Bläuung des letzteren veranlasst wird, sobald auch nur kleine Mengen z. B. von Chlornatrium oder Chlorammonium beigegeben werden; im fernern ist in der unlängst in dieser Zeitschrift abgedruckten Abhandlung über Veränderungen des Aloins durch Oxydationsmittel, im Anschlusse an die Klunge'schen Aloereaktionen dargelegt worden, wie kleine Mengen von Haloidsalz die rasche Bildung von Aloinrot bei Kontakt von Aloinlösungen mit Kupfersalz herbeiführen. Ohne auf jene bereits bekannten Thatsachen des weiteren zurückzukommen, mag immerhin bemerkt werden, dass sich die besagte „aktivierende" Wirkung, für welche ich eine befriedigende Erklärung noch nicht zu finden vermag, nicht auf die genannten beiden Fälle beschränkt, sondern u. a. auch bei Paraphenylendiamin in sehr auffälliger Weise zu beobachten ist, während dagegen bei anderen Substanzen, wie z. B. bei Indigo, Brasilin, Anilin, Guajakol entweder keine oder höchstens eine schwache Erregung der oxydierenden Wirkung des Kupfersalzes bemerkt wird.

An dieser Stelle findet sich wohl der passende Anlass, auf die schon in der Einleitung angedeutete, durch die Erfahrungen von E. Paetzold (l. s. c.) nahegelegte Abänderung bei den Guajakharzreaktionen hinzuweisen, welche darin besteht, dass überall da, wo nicht besondere Rücksichten den bisherigen Modus der Anwendung alkoholischer Guajakharzlösung nahelegen, an Stelle der letzteren eine 1—2prozentige Lösung naturellen Guajakharzes in Chloroform (oder aber eine entsprechend schwächere, d. h. ½ bis 1prozentige Lösung von Guajakonsäure in Chloroform) benützt wird. Diese gelbe Lösung nimmt beim Schütteln mit einer wässerigen Flüssigkeit, in der sich irgend eine das Guajakharz bezw. die Guajakonsäure verändernde oxydierende Reaktion vollzieht, in dem Maſse der Bildung von Guajakblau eine mehr oder weniger tiefblaue Farbe an, welche sich nach der Abtrennung der Chloroformschicht durch relativ grosse Stabilität auszeichnet, während bekanntlich die gebläute weingeistige Guajaklösung sich meist bald verändert. Diese Art der Fixierung des Guajakblaus in der Chloroformlösung erhöht die Empfindlichkeit der Reaktionen in auffallender Weise und lässt sich auch da verwerten, wo eine mit viel Wasser versetzte, eine weisslich opalisierende Mischung darstellende Guajaktinktur zur Beobachtung eines Oxydationsvorganges benützt werden soll. Es genügt, diese Flüssigkeit mit einer kleinen Menge Chloroform durchzuschütteln, um die allerkleinsten Quantitäten gebildeten Guajakblaus sogleich zu erkennen. Unumgänglich ist jedoch bei allen mittelst Guajak-Chloroformlösung vorzunehmenden Versuchen der Ausschluss direkten grelleren Lichtes, insbesondere direkter Sonnenstrahlen, da die Lösungen des Harzes in Chloroform bei vollem Lichtzutritt zu spontaner Oxydation unter Bläuung sehr geneigt sind. Eine auf kleine Mengen von Essigsäure zurückgehende sauere

Reaktion der wässerigen Flüssigkeiten ist bei diesen Versuchen ohne Belang, während bekanntlich die Gegenwart stärkerer Säuren und Alkalien Bildung und Bestand des Guajakblaus stark beeinträchtigen.

10. Ammoniak und Pflanzenbasen.

Schon aus früheren Beobachtungen ist bekannt, dass eine bis zur Farblosigkeit oder richtiger bis zur Indifferenz gegen Guajaklösung verdünnte Kupfersalzlösung sofort energisch bläuend auf besagtes Reagens einwirkt, sobald dieselbe durch Zusatz kleiner Mengen Ammoniak blaue Färbung und schwach alkalische Reaktion angenommen hat. Ja, es lässt sich die ammoniakhaltige Kupferlösung noch weiter, unter Umständen bis zur Farblosigkeit, verdünnen, ohne die bläuende Wirkung auf Guajak einzubüssen. Diese aktivierende Wirkung kleiner Ammoniakmengen lässt sich nicht allein bei Guajakharz, sondern auch noch in anderen Fällen beobachten, wie denn z. B. Indigolösung in der Wärme rasch durch solche ammoniakhaltige Kupferlösungen entfärbt wird, welche an und für sich unter sonst gleichen Umständen ohne Wirkung oder nur von sehr langsamer Wirkung auf die Indigolösung sein würden. Dieses Verhalten der ammoniakhaltigen Kupferlösungen zu Guajakharz- und zu Indigolösung kann demnach, ähnlich wie bei der Guajak-Kupfer-Blausäurereaktion, zum Nachweise kleiner Mengen sowohl von Ammoniak als von Kupfer benützt werden.

Eine analoge aktivierende Wirkung, welche sich jedoch keineswegs etwa in allen Fällen auf die Bildung von Kupferoxyd bezw. Kupferoxydhydrat zurückführen lässt, äussern aber auch verschiedene andere basische Substanzen, so namentlich eine Reihe von Alkaloiden, eine Thatsache, die demnächst in hiesigem Institute zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht werden soll und die sich zunächst bei orientierenden Versuchen über die Schlagdenhauffen'sche Reaktion auf Alkaloide[1]) ergab. Das betreffende Reagens, welches namentlich auch zur Unterscheidung der Pflanzenbasen von Glykosiden und sonstigen neutralen Bitterstoffen dienen soll, besteht aus einer Mischung kaltgesättigter Quecksilberchloridlösung und alkoholischer Guajakharzlösung, welch letztere durch das genannte Metallsalz an und für sich nicht verändert wird. Der kleinste Zusatz eines freien Alkaloides zu dieser Flüssigkeit verursacht die Bläuung derselben, was sich in besonders auffallender Weise bei Atropin beobachten lässt, welche Pflanzenbase bekanntlich aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberoxyd auszuscheiden vermag, das auf Guajakharz stark bläuend wirkt. Die besagte Wirkung tritt aber auch bei zahlreichen anderen Alkaloiden ein, welche in einer

---

1) Siehe Union pharmaceutique 1874, S. 37.

Quecksilberchloridlösung keine Abscheidung von Oxyd verursachen und ebenso bei Anwendung von anderen schwach basischen Stoffen, wie z. B. den Karbonaten der alkalischen Erden oder alkalisch reagierenden Salzen wie Borax, Natriumacetat u. s. w. Weitere Beobachtungen über die fraglichen Reaktionen zeigten sehr bald, dass die Kupfersalze hinsichtlich ihrer oxydierenden Wirkung auf Guajakharz bezw. Guajakonsäure sowie auf Aloin ein ganz analoges Verhalten zeigen, so dass z. B. eine Guajakharz-Chloroformlösung durch sehr stark verdünntes Kupfersalz nach Zusatz kleiner Mengen von Atropin, Strychnin, Veratrin etc. stark gebläut wird und zwar auch in solchen Fällen, wo das betreffende Alkaloid aus Kupferlösung kein Kupferoxyd auszuscheiden vermag. In ganz ähnlicher Weise verhält sich auch eine Lösung von Silbernitrat; auch hier lassen sich aktivierende Wirkungen basischer Substanzen beobachten, welche den Charakter von Kontaktwirkungen zu tragen scheinen, an diesem Orte jedoch nicht weiter besprochen werden können.

II. Wasserstoffsuperoxyd.

Die Beobachtungen, welche s. Z. Schönbein über aktivierende Wirkungen einer stark reduzierenden Substanz, nämlich der schwefligen Säure, auf das Oxydationsvermögen gewisser Verbindungen wie z. B. der Ferrisalze, der Chlorate und Nitrate, sowie auch des freien Sauerstoffes mitgeteilt hatte, legten die Frage nahe, ob nicht auch dem Wasserstoffsuperoxyde, welches bekanntlich die rätselhafte Doppelnatur einer unter Umständen stark oxydierenden, unter anderen Umständen stark reduzierenden Substanz aufweist, analoge Wirkungen auch gegenüber Kupfersalzen zukommen könnten. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche bejahen diese Frage in unzweideutiger Weise. Das genannte Superoxyd verstärkt und beschleunigt gewisse Oxydationswirkungen von Cuprisalzen in auffallendem Grade. Ganz besonders ist dies der Fall bei der Wirkung auf Indigoblau, Jodkaliumstärkelösung, Guajakharz, Cyanin, Anilin, Guajakol und Aloin, in etwas schwächerem Grade auch bei anderen oxydablen Stoffen, während dagegen bei Alkaloiden keinerlei Oxydationsfärbungen zu erzielen sind. Die verschiedenen, durch Auftreten oder Verschwinden starker Färbungen sich verratenden Oxydationswirkungen, welche auch durch stärkere Wasserstoffsuperoxydlösungen für sich allein nicht verursacht werden, treten schon bei Anwendung sehr verdünnter Superoxydlösungen (z. B. von 1—3 $^0/_{00}$ H_2O_2) deutlich auf und zeigen sich in vielen Fällen (z. B. bei Einwirkung auf Jodkaliumstärkelösung) auch dann, wenn schwach alkalisch gemachte Kupferlösungen mit der Lösung des Superoxydes versetzt werden[1]). Was die aktivierende Wirkung des Superoxydes auf ein Gemisch von Kupfersalz und Aloinlösung betrifft, wobei das Auftreten der tief himbeerroten Färbung besonders rasch in der Wärme, weit langsamer in der Kälte eintritt, so soll hier beigefügt werden, dass dieses Verhalten, unabhängig von den hier beschriebenen Versuchen, schon früher von Hirschsohn[2]) erwähnt und als Aloinreaktion empfohlen worden ist.

Meines Erachtens sind die angeführten aktivierenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes auf Kupfersalze darauf zurückzuführen, dass bei Kontakt der letzteren mit dem Superoxyde durch die reduzierende Eigenschaft desselben oder, um im Sinne einer Schönbein'schen Auffassung zu reden, durch die Tendenz des Metallsalzes und des Superoxydes zur Depolarisation ihres Sauerstoffes, das oxydierende Vermögen des Cuprisalzes erhöht und angeregt wird.

12. Schweflige Säure und Sulfite.

Nach den Erfahrungen, welche über die aktivierenden Eigenschaften der schwefligen Säure (sowie löslicher Sulfite) gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Chlorsäure, Salpetersäure, Eisenoxydsalzen etc. schon vorliegen, war zu erwarten, dass solche Wirkungen auch bei den Kupfersalzen zu beobachten sein würden. Die Feststellung derselben wird selbstverständlich dadurch erschwert, dass verschiedene gefärbte Oxydationsprodukte und Reaktionsprodukte, wie z. B. das Guajakblau, das Jodamylum usw. durch schweflige Säure sehr leicht verändert bezw. entfärbt werden. Nichtdestoweniger lassen sich bei sorgfältigem Verfahren sehr deutlich stark aktivierende Wirkungen z. B. bei der Einwirkung von Kupfersalz auf Indigolösung, sowie auf Guajakharz beobachten, während bei anderen oxydablen Körpern, wie z. B. bei Aloin, Guajakol etc. eine solche Wirkung nicht sicher zu konstatieren ist. Die erwähnte aktivierende Wirkung der schwefligen Säure, welche auch bei den wasserlöslichen Sulfiten zu konstatieren ist und ohne Zweifel mit den stark reduzierenden Eigenschaften dieser Verbindungen in Beziehung steht, entspricht vollkommen denjenigen analogen Wirkungen gegenüber schon genannten Oxydationsmitteln, welche teils bereits durch die Mitteilungen von C. F. Schönbein bekannt geworden sind, teils in einer späteren Abhandlung des Verf. beschrieben werden sollen.

---

[1]) Wenn etwas konzentriertere alkalisch gemachte Kupferlösungen mit Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt werden, so scheidet sich eine dunkelbraune Verbindung (Kupfersuperoxyd?) ab, welche mit ungewöhnlich starkem Oxydationsvermögen begabt ist und sich mit überschüssig vorhandenem Wasserstoffsuperoxyd unter stürmischer Sauerstoffentwickelung und bedeutender Temperaturerhöhung zersetzt.

[2]) Pharm. Zentralh. 1900, S. 63.

13. Kolloidale Edelmetalle (Platin und Gold).

Die vor einiger Zeit von G. Bredig (s. letzte Jahrgänge d. Zeitschr. f. physikal. Chemie) auf elektrischem Wege hergestellten Lösungen verschiedener kolloidaler Metalle, besonders des Platins und Goldes zeigten bei den von genanntem Forscher mit denselben angestellten Versuchen so auffällige katalysierende und mehrfach an Fermente, namentlich an Oxydationsfermente erinnernde Eigenschaften, dass an eine aktivierende Wirkung dieser eigentümlichen Lösungen bei den Oxydationsreaktionen der Kupfersalze gedacht werden musste. Solche aktivierende Wirkungen lassen sich in der That sowohl bei der dunkelbraun gefärbten Platinlösung, wie bei der tief rötlichblauen Goldlösung beobachten und äussern sich bei der ersteren in besonders intensiver Weise bei der Reaktion mit Guajakharz, sowie mit Paraphenylendiamin, schwächer, aber deutlich wahrnehmbar, bei Aloin, während die Goldlösung deutlich bemerkbare aktivierende Wirkung nur bei Guajak und in schwächerem Grade bei Pyrogallol aufweist, wobei bemerkt werden mag, dass bei der Einwirkung der mit Platin- oder Goldlösung versetzten stark verdünnten Kupfersalzlösung auf Guajakharz die Reaktion sich nur dann deutlich beobachten lässt, wenn mit einer Chloroformlösung des Harzes (oder der Guajakonsäure) operiert wird. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass auch gewissen, auf bestimmte Art hergestellten Lösungen einiger kolloidaler Metalle das Vermögen zukommt, verschiedene Oxydationswirkungen der Kupfersalze anzuregen bezw. zu verstärken.

Sollen aus den vorstehend über die Kupfersalze mitgeteilten Thatsachen allgemeinere Schlüsse gezogen werden, so würde wohl zunächst darauf hinzuweisen sein, dass dieselben die Schönbein'sche Ansicht zu bestätigen scheinen, nach welcher durch Kontakt mit bestimmten Körpern Zustandsveränderungen innerhalb des Moleküls bewirkt werden können. Eine Erweiterung und Ergänzung der oben besprochenen, auf die Kupfersalze bezüglichen Beobachtungen durch die Mitteilung weiterer Versuchsreihen mit anderen Oxydationsmitteln (verschiedenen Metallsalzen, Salzen oxydierender Säuren und organischen Superoxyden) wird der Gegenstand einer späteren Darlegung bilden.

Mitteilung aus dem Laboratorium von The Wm. S. Merrell Chemical Co., Cincinnati, Ohio.

Von H. M. Gordin und C. G. Merrell.

Das Gaze'sche reine Berberin.

(Eingegangen den 27. VIII. 1901.)

Für die Darstellung des freien Berberins geben die Lehrbücher[1]) zwei verschiedene Methoden an. Die erste besteht hauptsächlich darin, dass man das Alkaloid aus seinem Sulfat durch Baryumhydroxyd in Freiheit setzt, das überschüssige Baryumhydroxyd durch einen Kohlensäurestrom fällt und das Berberin nach genügender Konzentration der Flüssigkeit aus der Lösung auskrystallisieren lässt. Da das schwefelsaure Berberin sehr leicht zugänglich ist, indem dasselbe durch einfachen Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zu einem wässerigen Auszuge irgend einer berberinhaltigen Pflanze in reichlicher Menge entsteht, so wird das meiste freie Berberin des Handels nach diesem Verfahren dargestellt.

Die zweite Methode zur Darstellung dieses Alkaloids wurde von R. Gaze[2]) vorgeschlagen. Diese Methode besteht darin, dass man zuerst aus irgend einem Salze des Alkaloids die in Wasser unlösliche Verbindung von Berberin und Aceton darstellt und alsdann durch 12stündiges Kochen dieser Verbindung mit Chloroform und Alkohol das Alkaloid wieder abspaltet. Wie Gaze angiebt, braucht man nur das Lösungsmittel abzudestillieren und das „reine“ Berberin aus Wasser umzukrystallisieren. Ich habe nun den Körper, den Gaze „Berberinum purissimum“ nennt, unter Anwendung chemisch reiner Materialien, aus dem Aceton-Berberin dargestellt, und sein Verhalten gegen gewisse Reagentien untersucht. Das Aceton-Berberin wurde ebenfalls nach Gaze's Vorschrift[3]) zubereitet.

10 Teile der Acetonverbindung wurden am Rückflusskühler mit einem Gemisch von 30 Teilen Chloroform und 250 Teilen Alkohol 12 Stunden lang gekocht und dann die Flasche mit dem Reaktionsprodukt über Nacht an einem kühlen Platze sich selbst überlassen. Die reichliche Menge einer gelben Verbindung, welche die Flasche fast zur Hälfte anfüllte und welche nach Gaze reines Berberin ist, wurde mit Hilfe der Saugpumpe vom Liquidum getrennt, hierauf zuerst mit Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen, und, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, die schöne gelbe Verbindung bei 50° C. getrocknet. Ausbeute 6,8 Teile.

---

[1]) E. Schmidt, Pharm. Chem. II., 1321; Beilstein, 3. Aufl., III., 798.

[2]) Arch. d. Pharm. 1890, 607.

[3]) Loc. cit.

Nach Gaze soll das Chloroform bei dieser Zersetzung des Berberin-Acetons nur eine Verjagung des Acetons bewirken, ohne dabei selbst irgend eine Veränderung zu erleiden. Die Wirkung des Chloroforms wäre also nur eine katalytische. Obwohl katalytische Reaktionen in grosser Anzahl bekannt sind, so ist doch in diesem speziellen Falle, wo das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler gekocht wird und somit das Aceton immer wieder mit dem Berberin in Berührung kommt, keine Ursache da, weshalb die Acetonverbindung nicht eben so rasch regeneriert wie zersetzt werden sollte. Man könnte eher erwarten, dass das Chloroform das Aceton verdrängen, an seine Stelle treten und so das Berberin-Chloroform von E. Schmidt[1]) bilden würde. So wird das Bromoform, nach den Angaben von Gaze[2]), leicht aus dem Berberin-Bromoform durch Chloroform verdrängt unter Entstehung der korrespondierenden Chloroformverbindung des Alkaloids.

Vergleicht man das Gaze'sche „Berberinum purissimum“ mit demselben Alkaloid, welches aus seinem Sulfat nach der ersten oben angegebenen Methode dargestellt wird, so sind die Unterschiede so auffallend, dass es unerklärlich erscheint, wie ein und derselbe Körper solche Verschiedenheiten aufweisen könnte. Das Aeussere ist bei beiden Körpern verschieden, die Schmelzpunkte sind verschieden und die Fähigkeit, aus feuchter Luft Kohlendioxyd zu absorbieren, welche dem gewöhnlichen Berberin in solchem Maſse zukommt, dass E. Merck[3]) es unmöglich fand, reines kohlendioxydfreies Berberin ohne Anwendung eines Wasserstoffstromes herzustellen, fehlt dem Gaze'schen Körper ganz und gar. Behandelt man aber das Gaze'sche Berberin mit Schwefelsäure, setzt alsdann aus dem enstandenen Berberinsulfat mittelst Baryumhydroxyd die Base in Freiheit und verarbeitet dieselbe wie in der ersten Methode, so erhält man gewöhnliches Berberin, welches identisch ist mit dem aus dem gewöhnlichen Sulfate dargestellten Alkaloid.

Aber noch auffallender ist das Verhalten des Gaze'schen Berberins gegen einige Reagentien. Versetzt man eine Lösung des Gaze'schen Berberins in Wasser, ohne irgend welchen Säurezusatz, mit überschüssiger, vollkommen neutraler Jodkaliumlösung, so entsteht ein voluminöser Niederschlag und die Fällung ist so vollständig, dass die Flüssigkeit nach Entfernung des Niederschlages durch Filtration fast vollkommen farblos ist und mit den schärfsten Reagentien auf Berberin nicht reagiert[4]). Zuerst dachte ich, dass der Niederschlag aus unverändertem Berberin bestehe und dass das Jodkalium nur als Aussalzungsagens wirke. Aber abgesehen davon, dass Aussalzung im allgemeinen nur in konzentrierten Lösungen stattfindet, überzeugte ich mich rasch, dass der Niederschlag nicht identisch sein kann mit dem Ausgangsmaterial. Ca. 3 g des Gaze'schen Berberins wurden in ungefähr 100 ccm heissen Wassers gelöst und die Lösung mit ca. 100 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung versetzt. Nach dem Erkalten und Absaugen der Mutterlauge erwies sich der Niederschlag auch nach längerem Waschen als jodhaltig, was leicht durch Silbernitrat und Salpetersäure, wie auch durch Stärkekleister in saurer Natriumnitritlösung zu beweisen war. Um eine Anhaftung von Jodkalium durch Absorption auszuschliessen, löste ich den Niederschlag wieder in heissem Wasser auf und liess denselben sich wieder durch Abkühlen ausscheiden. Die ausserordentlich grosse Menge Wasser (mehr als 2000 mal der angewandten Substanz), welche der Niederschlag zur Lösung brauchte, war schon allein im stande, zu beweisen, dass das Ausgangsmaterial, welches sich leicht in heissem Wasser löste, durch das Jodkalium eine Veränderung erlitten haben musste. Der nach dem Erkalten wieder ausgeschiedene Körper hat sich nach gründlichem Waschen wieder jodhaltig erwiesen. Ausserdem war auch sein Schmelzpunkt (ca. 155° C.) ganz verschieden von dem des Ausgangsmaterials, welches noch weit über 200° C. nicht schmolz. Die Ansicht, dass der Niederschlag aus einer Doppelverbindung von Berberin und Jodkalium bestehe, musste ebenfalls bald aufgegeben werden, weil derselbe, ohne eine Spur von Rückstand zu lassen, verbrannt werden konnte. Die Annahme, dass das Gaze'sche Berberin in wässeriger Lösung sich wie ein sehr starkes Hydroxyd verhalte und mit dem Jodkalium zu Berberinhydrojodid und Kalihydrat umsetze, musste aus dem einfachen Grunde verlassen werden, dass die Flüssigkeit nach wie vor dem Zusatz von Jodkalium gegen Lackmus und Phenolphtalein vollkommen neutral reagierte.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1887, Feb. 2.

[2]) Ibid. 1890, 624.

[3]) Chem. Zentralbl. 1893, 352.

[4]) J. Am. Chem. Soc. 1899, 741.

Um einen tieferen Einblick in die Reaktion zu erhalten und um sicher festzustellen, ob Jodkalium bei der Fällung des Gaze'schen Berberins in Abwesenheit von Säuren verbraucht wird oder nicht, wurde beschlossen, mit titrierter Jodkaliumlösung zu arbeiten.

0,1474 g der Substanz wurde in etwas heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 40 ccm $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung versetzt und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. Die Flüssigkeit wurde nun filtriert und in 50 ccm des Filtrates das überschüssige Jodkalium mittelst $^1/_{20}$ Normal-Silbernitratlösung (Kaliumchromat als Indikator) bestimmt. Genau 20 ccm der Silbernitratlösung wurden von den 50 ccm Filtrates verbraucht, sodass das Jodkalium in der Reaktion garnicht teilzunehmen schien.

Der Versuch wurde wiederholt mit einer grösseren Quantität Substanz mit demselben Ergebnisse. Man gelangt also zu dem sonderbaren Resultate, dass der durch Jodkalium verursachte Niederschlag jodhaltig ist und doch scheint das Jodkalium garnicht verbraucht zu werden.

Alsdann habe ich versucht, das Verhalten der Substanz gegen Säuren zu studieren. Als freie Base müsste sich die Substanz mit Säuren zu Salzen verbinden. Löst man nun das Gaze'sche Berberin in überschüssiger eingestellter Säure, fällt dann das Alkaloid durch irgend ein neutrales Fällungsmittel, wie Jodkalium oder das Mayer'sche oder Wagner'sche Reagens, verdünnt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und filtriert, so müsste in einem aliquoten Teile des Filtrates nur ein aliquoter Teil der überschüssigen Säure vorhanden sein; ein Aequivalent der Säure müsste zusammen mit dem Alkaloid gefällt werden und so aus der Flüssigkeit verschwinden[1]). Nun habe ich aber schon an anderer Stelle[2]) erwähnt, dass Gaze's Berberin gar keine Säure zu verbrauchen scheint. Um dies quantitativ zu zeigen, habe ich genaue Mengen der Substanz in drei je 100 ccm fassenden Messkölbchen mit Hilfe von überschüssiger $^1/_{40}$ Normal-Schwefelsäure und gelindem Erwärmen in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit in einem der Kölbchen mit überschüssiger Jodkaliumlösung, die im zweiten mit einem Ueberschusse von Mayer's Reagens und die im dritten mit einem solchen von Wagner'schem Reagens versetzt. Die Kölbchen nach völligem Erkalten wurden bis zur 100 ccm-Marke aufgefüllt und nach tüchtigem Durchmischen die Flüssigkeiten filtriert. Zu je 50 ccm der drei Filtrate[3]) wurden einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt und die freie Säure mittelst $^1/_{40}$ Normal-Kaliumhydroxyd titriert. In keinem Falle wurde Säure verbraucht.

Substanz	$^1/_{40}$ Norm.-Säure genommen	Fällungsmittel	$^1/_{40}$ Norm.-Kalilauge für $^1/_2$	Säure verbraucht
0,557 g	75 ccm	20%ige Jodkaliumlösung	37,5 ccm	0
0,2341 „	35 „	Mayer's Reagens	17,5 „	0
0,1683 „	30 „	Wagner's Reagens	15,0 „	0

---

[1]) Auf diesem Prinzip habe ich eine genaue Bestimmungsmethode der Alkaloide gegründet. Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2871.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2876; Pharm. Arch. (Kremers') Vol. No. 10.

[3]) Das Filtrat von Wagner'schem Reagens wurde vor der Titration durch Thiosulfat entfärbt.

Um zu sehen, ob nicht längeres Kochen des Gaze'schen Berberins mit Säure einen Verbrauch der letzteren bewirken würde, habe ich 0,4231 g der Substanz mit 75 ccm $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit alsdann in ein Messkölbchen gegossen und die freie Säure unter Anwendung von Jodkalium als Fällungsmittel wie oben angegeben bestimmt. Genau 37,5 ccm freie Säure wurden in der Hälfte des Filtrates gefunden. Es wurde also wieder keine Säure verbraucht.

Aus der Thatsache, dass der Gaze'sche Körper keine Säure aufzunehmen schien, obwohl derselbe als Base es doch thun sollte, war man zur Schlussfolgerung berechtigt, dass beim Fällen der Lösung eines festen, aus dem Gaze'schen Berberin dargestellten Salzes durch Jodkalium, alle Säure, welche vor der Fällung mit dem Berberin zu einem krystallinischen Körper verbunden war, in Freiheit gesetzt werden würde.

Ungefähr 5 g der Substanz wurde mit 50 ccm 20%iger Schwefelsäure ca. 15—20 Minuten lang gekocht und die Flüssigkeit dann mit so viel kochendem Wasser verdünnt, bis alles in Lösung ging. Die heisse Lösung wurde filtriert und dann an einem kühlen Orte 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Das reichlich ausgeschiedene schwefelsaure Berberin wurde einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, und zuerst bei 50° C., alsdann im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Eine abgewogene Menge dieses Salzes wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 100 ccm $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung versetzt und nach völligem Erkalten auf 500 ccm verdünnt. Die Flüssigkeit wurde nun filtriert und in 250 ccm des Filtrates mit Hilfe von Phenolphtalein die Menge von $^1/_{40}$ Normal-Kalilauge, welche nötig war, um die in Freiheit gesetzte Säure zu neutralisieren, sehr genau bestimmt. In der nun neutralen Flüssigkeit wurde der Ueberschuss von Jodkalium mittelst $^1/_{20}$ Normal-Silbernitratlösung (Kaliumchromat als Indikator) bestimmt.

Berberin-sulfat	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung genommen	$^1/_{40}$ Norm.-Kalilauge für ½	$^1/_{20}$ Norm.-$AgNO_3$ für ½	$^1/_{40}$ Norm.-Schwefelsäure durch die Fällung in Freiheit gesetzt	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung verbraucht	Prozent von Schwefelsäure aus dem Salze in Freiheit gesetzt
0,9809 g	100 ccm	44,9 ccm	27,6 ccm	89,8 ccm	44,8 ccm	11,21%

Wie der Verbrauch von Jodkalium zeigt, verhält sich das aus dem Gaze'schen Berberin dargestellte Sulfat vollkommen normal. Das Erscheinen der freien Säure nach der Fällung durch Jodkalium lässt sich erklären, indem man annimmt, dass das Berberinsulfat, welches zum Versuch gebraucht wurde, eine saures Salz war, welches bei der Umsetzung mit Jodkalium in ein neutrales Hydrojodid verwandelt wurde, unter gleichzeitiger Entstehung von saurem Kaliumsulfat. Der Reaktionsverlauf wäre also wie folgt:

$$C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4 + KJ = C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HJ + KHSO_4.$$

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde die totale Schwefelsäure in dem Berberinsulfat durch Ueberführung derselben in Baryumsulfat bestimmt. Eine abgewogene Menge des Berberinsulfats wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit einem Ueberschusse von Baryumacetat versetzt und die H_2SO_4 nach der üblichen Methode als $BaSO_4$ bestimmt.

0,9667 g Berberinsulfat ergaben 0,4308 g Baryumsulfat oder 0,2187 g H_2SO_4. Das Berberinsulfat enthielt also 22,62 % Schwefelsäure. Dieses ist fast genau doppelt soviel Säure als durch die Jodkaliumfällung in Freiheit gesetzt wurde. Vergleicht man nun die experimentell gefundenen Mengen der verbrauchten Jodkaliumlösung und der in Freiheit gesetzten Säure mit denjenigen Mengen von Jodkalium und Säure, welche sich theoretisch aus der obigen Gleichung ergeben, so zeigt die ziemlich gute Uebereinstimmung von Theorie und Versuch, dass die Reaktion wirklich im Sinne dieser Gleichung zu verlaufen scheint.

Berberinsulfat	$^1/_{40}$ Norm.-Schwefelsäure in Freiheit gesetzt	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung verbraucht	Theorie nach obiger Gleichung	
			$^1/_{40}$ Normal-Säure	$^1/_{20}$ Normal-Jodkalium
0,9809 g	89,8 ccm	44,8 ccm	90,8 ccm	45,4 ccm

Wie man sieht, verhält sich das aus dem **Gaze**'schen Berberin dargestellte Sulfat gegen Jodkalium, wie auch gegen Säure vollkommen normal[1]), während das **Gaze**'sche „Berberinum purissimum" ein vollständig verschiedenes Verhalten gegen dieselben Reagentien zeigt.

In meinem Bestreben, dieses auffallende Verhalten aufzuklären, habe ich dann das gewöhnliche, aus dem Sulfat durch Baryumhydroxyd dargestellte Berberin verwendet und sein Verhalten gegen Jodkalium und Säuren geprüft. Wegen der sehr grossen Schwierigkeit, das Berberin auf diese Weise vollkommen frei von CO_2 zu erhalten, konnte ich im Voraus keine genauen Resultate erwarten, aber da das gewöhnliche Berberin jedenfalls zum grossen Teil aus der freien Base bestehen musste, so habe ich doch den Versuch ausgeführt. Berberinsulfat wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas mehr als theoretischer Menge Baryumhydroxyd versetzt und dann auf dem Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt. Die filtrierte Flüssigkeit wurde alsdann im Vakuum konzentriert und das ausgeschiedene Berberin im Vakuum über geschmolzenem Kaliumhydrat getrocknet.

---

[1]) Das Verhalten des saueren Berberinsulfates bei der Fällung mit neutralen Fällungsmitteln ist nur insofern von dem Verhalten anderer, bis jetzt von mir untersuchter sauerer Alkaloidsalze verschieden, als letztere ihren Basizitätsgrad nicht ändern, indem sie mit 2 Mol. Jodkalium in Reaktion treten. So reagiert z. B. Chininsulfat bei der Fällung mit dem **Wagner**'schen Reagens nach der folgenden Gleichung: $C_{20}H_{24}N_2O_2H_2SO_4 + 2KJJ^n = C_{20}H_{24}N_2O_4 \cdot 2HJJ^n + K_2SO_4$; siehe den dritten Beitrag.

0,7436 g des auf diese Weise dargestellten Berberins wurden durch gelindes Erwärmen in 100 ccm $^1/_{40}$ Normal-Schwefelsäure gelöst, die Lösung hierauf mit 60 ccm $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung versetzt und nach dem Erkalten auf 200 ccm verdünnt. Die Flüssigkeit wurde nun filtriert und in 100 ccm des Filtrats zuerst die freie Säure mittelst $^1/_{40}$ Normal-Kalilauge (Phenolphtalein als Indikator) und dann mittelst $^1/_{20}$ Normal-Silbernitratlösung (Kaliumchromat als Indikator) das überschüssige Jodkalium bestimmt. Obwohl die Endreaktion, wahrscheinlich wegen der störenden Anwesenheit von Kohlensäure, bei beiden Titrationen nicht ganz scharf war, so konnte doch mit Sicherheit festgestellt werden, dass wenigstens 54 ccm $^1/_{40}$ Normal-Schwefelsäure und 25,6 ccm $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung verbraucht wurden. Reines, kohlendioxydfreies und 6 Moleküle Krystallwasser enthaltendes Berberin würde 67,2 ccm der Säure und 33,6 ccm der Jodkaliumlösung verbrauchen. Da aber die in grösserer oder kleinerer Menge vorhandene Kohlensäure die Resultate beeinflussen musste, so konnte man mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass chemisch reines Berberin die theoretischen Mengen von Säure und Jodkalium verbrauchen, und somit ein ganz normales, in nichts von anderen Alkaloiden abweichendes, Verhalten zeigen würde.

Alsdann habe ich beschlossen, zu untersuchen, in welchem Stadium der Darstellung des „Berberinum purissimum“ dieser Körper seine eigentümlichen Eigenschaften annimmt. Da die Salze des Berberins, ebenso wie die freie, nicht aus dem Aceton-Berberin dargestellte Base, sich ganz normal verhalten, so konnte man denken, dass beim Durchgang durch die Acetonverbindung eine radikale Aenderung in dem Alkaloide stattfindet.

0,576 g des Aceton-Berberins wurden in einer langhalsigen Kjeldahl'schen Flasche mit 150 ccm $^1/_{40}$ Normal-Schwefelsäure ca. anderthalb Stunden lang gekocht. Um die Verdünnung einigermafsen konstant zu erhalten, wurden einige Male kleine Mengen heissen Wassers zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in einen 500 ccm fassenden Kolben gegossen und nach Zusatz von 100 ccm $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung auf 500 ccm verdünnt. Die Flüssigkeit wurde nun filtriert und in 250 ccm des Filtrates zuerst die freie Säure und dann das überschüssige Jodkalium wie oben angegeben bestimmt.

Genommen Berberin-Aceton	$^1/_{40}$ Normalsäure genommen	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung genommen	$^1/_{20}$ Normal-$AgNO_3$ für $^1/_2$	$^1/_{40}$ Normal-Kalilauge für $^1/_2$	$^1/_{40}$ Normal-Säure verbraucht	$^1/_{20}$ Normal-Jodkalium verbraucht	Gefunden Berberin in der Acetonverbindung		Theorie
							Aus dem KJ-Faktor	Aus dem Säurefaktor	
0,576 g	150 ccm	100 ccm	36 ccm	16,7 ccm	56,6 ccm	28 ccm	81,25 %	82,46 %	85,20 %

Wie man sieht, verhält sich das Berberin direkt nach dem Verjagen des Acetons aus der Acetonverbindung durch Kochen mit Säure ganz normal. Dass die gefundenen Zahlen nicht besser mit der Theorie übereinstimmen, muss dadurch erklärt werden, dass $^1/_{40}$ Normal-Säure zu schwach ist, um das Acetonberberin vollkommen aufzuspalten. Dass dies die richtige Erklärung ist, habe ich durch das folgende Experiment beweisen können.

0,6512 g Aceton-Berberin wurden mit ca. 100 ccm einer 5 %igen Schwefelsäure eine halbe Stunde lang in einer Kjeldahl'schen Flasche gekocht und dann in ein Messkölbchen gegossen. Die Flüssigkeit wurde nun mit 100 ccm $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung versetzt und nach dem Erkalten auf 500 ccm verdünnt. Nun wurde filtriert und zu 250 ccm des Filtrates 50 ccm $^1/_{20}$ Normal-Silbernitratlösung und einige Kubikcentimeter verdünnter Salpetersäure zugesetzt. Nach abermaligem Verdünnen auf 500 ccm und Filtrieren wurde in 250 ccm des neuen Filtrates das überschüssige Silbernitrat nach Volhard bestimmt.

Aceton-Berberin	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung genommen	$^1/_{20}$ Normal-Silbernitrat genommen für $^1/_2$	$^1/_{20}$ Normal-Kaliumrhodanat für $^1/_2$	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung verbraucht	Berberin in der Acetonverbindung	
					Berechnet	Gefunden
0,6512 g	100 ccm	50 ccm	8,3 ccm	33,2 ccm	85,20	85,10

Dieser Versuch zeigt, dass 5 % ige Schwefelsäure in der Siedehitze rasch und quantitativ das Aceton aus dem Aceton-Berberin verdrängt[1]).

Da die Acetonverbindung des Berberins mir keinen Aufschluss über das Gaze'sche „Berberinum purissimum" gab, so bin ich wieder zu diesem Körper selbst zurückgekehrt, um sein Verhalten gegen Jodkalium gründlicher zu studieren. Wie ich oben bewiesen habe, zeigt eine Titration mit eingestellter Silbernitratlösung keinen Verbrauch von Jodkalium, wenn das Gaze'sche Berberin in wässeriger Lösung in Abwesenheit von Säure durch Jodkalium gefällt wird. Nun wollte ich sehen, ob eine Bestimmung des Jods auf einem anderen Wege ebenfalls ergeben würde, dass kein Jodkalium bei dieser Reaktion verbraucht wird. Zu diesem Zwecke habe ich das Jod in meiner $^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung durch eine Lösung von Salpetrigsäureanhydrid in Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mittelst $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung bestimmt[1]). Wie es zu erwarten war, war meine Jodkaliumlösung auch mit Bezug auf Jod genau $^1/_{20}$ Normal.

---

[1]) Bei der Wertbestimmung von Hydrastis canadensis nach der von mir und Prescott vorgeschlagenen Methode (J. Chem. Soc. 1899, 732; Arch. d. Pharm. 1899, 439) muss man also um genaue Resultate zu erhalten 5 %ige Schwefelsäure zur Zersetzung der Acetonverbindung verwenden.

Zwei Proben von dem Gaze'schen Berberin wurden nun in heissem Wasser gelöst, die Lösungen mit je 50 ccm meiner eingestellten Jodkaliumlösung versetzt und nach dem Erkalten auf je 100 ccm verdünnt. Die Flüssigkeiten wurden nun filtriert und in 50 ccm von jedem Filtrate das Jod nach der eben angegebenen Methode mittelst eingestellter Thiosulfatlösung bestimmt. Zu meinem grössten Erstaunen fand ich, dass beträchtliche Mengen von Jod bei der Fällung verschwanden.

	Berberin Gaze	$^1/_{20}$ Normal-Jodkaliumlösung genommen	$^1/_{20}$ Normal-Natriumthiosulfat für ½	$^1/_{20}$ Normal-Jodkalium verbraucht
1.	0,4204 g	50 ccm	14,5 ccm	21 ccm
2.	0,6825 „	50 „	8 „	34 „

Wie soll man nun erklären, dass, obwohl Jod wirklich verbraucht wird, doch die Titration mit Silbernitrat einen Verbrauch an Jodkalium nicht anzeigt?

Es giebt nur eine Erklärung, welche das Verhalten des Gaze'schen Berberins direkt aufklärt: Das Gaze'sche Berberin ist nicht die freie Base, sondern das salzsaure Salz derselben. Wie alle anderen Salze des Beberins absorbiert auch der Gaze'sche Körper kein Kohlendioxyd aus der Luft; als Salz nimmt der Körper keine Säure mehr auf; bei der Fällung mit Jodkalium tauscht er seine Salzsäure gegen die Jodwasserstoffsäure des Jodkaliums aus, unter Bildung einer äquivalenten Menge von Chlorkalium, welche in der Lösung bleibt; da das Chlorkalium sich genau so wie das Jodkalium bei der Titration mit Silbernitrat verhält, so sieht es gerade so aus, als ob gar kein Jodkalium verbraucht wird. Nimmt man für den Gaze'schen Körper die Formel $C_{20}H_{17}NO_4HCl + 2H_2O$ an, so stimmen die theoretischen Mengen von verbrauchtem Jod, bezw. Jodkalium, mit den in dem letzten Versuche gefundenen sehr gut überein. Aus obiger Tabelle ergiebt sich, dass

---

[1]) Fresenius, 6. franz. Aufl.; Analyse quantitative, 1891, 406.

1. 0,4204 g verbrauchten 21 ccm $^n/_{20}$ Normal-KJ;
2. 0,6825 g verbrauchten 34 ccm $^1/_{20}$ Normal-KJ.

Die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$ verlangt für 1. 20,7 ccm und für 2. 33,6 ccm $^1/_{20}$ Normal-KJ.

Wie Gaze die Anwesenheit von Chlor in seinem Reaktionsprodukt übersehen konnte, ist um so auffallender, als er nach seinen Angaben den Körper auf Chlor prüfte[1]. Ich habe ebenfalls den genau nach seinen Angaben dargestellten Körper, nachdem die Reaktionen desselben wie hier berichtet, mich von dessen salzartiger Natur überzeugt haben, auf Chlor geprüft, indem ich ca. 0,5 g des Gaze'schen Körpers mit ca. 5 g chlorfreiem Natriumnitrat[2] im Silbertiegel verpuffte, und konnte grosse Mengen von Chlor in der mit Salpetersäure angesäuerten Schmelze nachweisen. Um sicher festzustellen, dass der Körper wirklich der Formel des chlorwasserstoffsauren Berberins entspricht, habe ich auch eine Chlorbestimmung durch Glühen der Substanz mit chlorfreiem Calciumhydroxyd und nachherigem Fällen mit Silbernitrat in der üblichen Weise ausgeführt.

---

[1] Herr Dr. R. **Gaze** teilt mir auf eine bez. Anfrage mit, dass das von ihm s. Zt. untersuchte Berberin sich nach der Verpuffung mit Kaliumnitrat bestimmt als chlorfrei erwiesen hat. Allerdings werden bei der Behandlung des Aceton-Berberins mit absolutem Alkohol und Chloroform, namentlich wenn man das Gemisch nach **Gordin** 12 Stunden lang am Rückflusskühler im Kochen erhält — R. **Gaze** hatte dasselbe nur auf dem Wasserbade erwärmt —, reichliche Mengen von Berberinhydrochlorid gebildet. Dass in dem Reaktionsprodukt jedoch auch freies Berberin enthalten ist, dürfte aus der alkalischen Reaktion desselben gegen Lackmus und gegen Rosolsäure hervorgehen.

Die Spaltung des Aceton-Berberins in seine Komponenten lässt sich aber weit einfacher durch Wasser realysieren. Schon beim Kochen des fein zerriebenen Aceton-Berberins mit Wasser tritt nach sehr kurzer Zeit eine stark alkalische Reaktion ein, welche durch die Bildung von freiem Berberin bedingt wird. Glatter findet diese Spaltung statt, wenn das in Wasser suspendierte Aceton-Berberin mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt wird, wie J. **Gadamer** (s. die betr. Abhandlung im nächsten Heft) konstatierte. Das auf diese Weise erhaltene Berberin zieht, ebenso wie das aus Berberinsulfat durch Einwirkung von Barytwasser dargestellte, Kohlensäureanhydrid an. E. **Schmidt**.

[2] Das Natriumnitrat wurde aus chlorfreier Salpetersäure und ebenfalls chlorfreiem Natriumhydroxyd dargestellt. Letzteres habe ich selbst aus metallischem Natrium und destilliertem Wasser zubereitet.

0,5737 g der Substanz gaben 0,1989 AgCl.

Gefunden: Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$:
HCl = 8,82 8,94.

Ein Versuch das Krystallwasser zu bestimmen hat ergeben, dass im luftleeren Exsiccator wie auch bei 130° C. die Substanz nur sehr langsam an Gewicht verlor, wobei im letzteren Falle dieselbe immer dunkler und dunkler wurde, woraus man auf eine teilweise Zersetzung schliessen konnte.

Fragt man sich nun woher die Salzsäure bei der Zerlegung des Aceton-Berberins durch Alkohol-Chloroform kommt, so ist man zu der Annahme gezwungen, dass beim zwölfstündigen Kochen des Aceton-Berberins mit Chloroform, letzteres in Salzsäure und wahrscheinlich auch in Ameisensäure gespalten wird. Das Berberin des Aceton-Berberins würde also wie die starken Basen mit dem Chloroform nach der folgenden Gleichung reagieren:

$$4\,C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_3H_6O + CHCl_3 + 4\,H_2O = 3\,C_{20}H_{17}NO_4HCl + 2\,H_2O + C_{20}H_{17}NO_4HCO_2H + C_3H_6O.$$

Bekanntlich reagiert z. B. Kaliumhydroxyd mit Chloroform nach der folgenden Gleichung:

$$4\,KOH + CHCl_3 = 3\,KCl + 2\,H_2O + HCO_2K.$$

Das Wasser wird wohl in der ersten Reaktion von der grossen Menge Alkohol herrühren und das ameisensaure Berberin bleibt wahrscheinlich in der alkoholischen oder später beim Umkrystallisieren in der wässerigen Mutterlauge gelöst. Dass wirklich das Berberin des Aceton-Berberins, nicht etwa das Aceton aus dem Chloroform Salzsäure abspaltet, wurde dadurch bewiesen, dass beim zwölfstündigen Kochen von Aceton mit der 5 fachen Menge Chloroform und der 25 fachen Menge Alkohol keine Spur von Salzsäure im Reaktionsprodukt nachzuweisen möglich war. Lässt man aber andererseits das Aceton ganz weg und kocht anstatt der Acetonverbindung das gewöhnliche aus Berberinsulfat mittelst Baryumhydroxyd dargestellte Berberin mit Chloroform-Alkohol, so entstehen grosse Mengen salzsauren Berberins.

Die Prüfung auf Salzsäure geschah durch Verpuffen von ca. 1 g der Substanz im Silbertiegel mit chlorfreiem Natriumnitrat und nachherigem Zusatz von Silbernitratlösung zu der mit Salpetersäure angesäuerten Schmelze.

Wie aus der Zersetzung des Chloroforms durch Berberin sich ergiebt muss letzteres entgegen den Angaben der Lehrbücher, als eine sehr starke Base betrachtet werden. Dass das Alkaloid sich nicht direkt mittelst eingestellter Säure unter Anwendung der üblichen Indikatoren titrieren lässt, wird wohl auf die intensive Farbe seiner

Lösungen zurückzuführen sein. Die starke Basizität des Berberins wird auch im Einklange stehen mit seiner grossen Avidität für Kohlensäure.

Die fast quantitative[1]) Verwandlung des Berberins durch Chloroform in salzsaures Berberin lässt vermuten, dass unter den zahlreichen Alkaloiden es noch andere organische Basen giebt, die mit Chloroform eine gleiche Umsetzung erleiden wie das Berberin.

Bedenkt man nun, dass in vielen toxikologischen wie auch pharmazeutischen Untersuchungen, die Alkaloide sehr oft mit Hilfe von Chloroform isoliert werden, so wird man die praktische Bedeutung der obigen Vermutung begreifen[2]). Ich habe nun bis jetzt das Chinin, Morphin, Hydrastin und Piperidin auf ihr Verhalten gegen Chloroform bei Siedehitze untersucht, indem ich 5 g des betreffenden Alkaloids mit einem Gemisch von 15 g Chloroform und 125 g Alkohol 12 Stunden lang unter Rückflusskühler gekocht, hierauf das Lösungsmittel abdestilliert und nach Aufnahme des Rückstandes mit Wasser denselben auf Salzsäure nach der üblichen Methode geprüft habe.

Es hat sich auf diese Weise ergeben, dass das Chinin und das Morphin nur spurenweise durch das Chloroform in die entsprechenden Hydrochloride verwandelt wurden, während Hydrastin gar keine nachweisbare Veränderung zu erleiden scheint. Hingegen wurden ca. 10% der theoretischen Menge (= 7,5% der angewendeten) Piperidins in das entsprechende Hydrochlorid verwandelt. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, indem man das Reaktionsprodukt, nach völliger Entfernung des Alkohols und des Chloroforms, mit Wasser auf 100 ccm verdünnte, die Flüssigkeit alsdann filtrierte und aus 50 ccm des Filtrates die Salzsäure durch Silbernitrat wie üblich ausfällte. 50 ccm ergaben 0,3151 g AgCl = 0,187 g Piperidin. Aus den angewendeten 5 g Piperidin wurden also 0,374 g (= 7,5 %) in das Hydrochlorid verwandelt.

Da das Piperidin dem Berberin in der Fähigkeit aus der Luft Kohlendioxyd zu absorbieren ähnelt, so ist man vielleicht zu der Annahme berechtigt, dass alle Alkaloide, die diese Eigenschaft besitzen, im stande sind, das Chloroform zu spalten.

---

[1]) Wie am Anfang dieses Beitrages gezeigt wurde, ergaben 10 g des Aceton-Berberins 6,8 g reines salzsaures Berberin, was eine Ausbeute von ca. 86 % der Theorie ausmacht.

[2]) Die teilweise Umwandlung von Strychnin in das salzsaure Salz desselben durch Chloroform unter Druck bei höherer Temperatur wurde schon von P. Trowbridge (Arch. d. Pharm. 1899, 624) beobachtet. Siehe auch Anmerkung von E. Schmidt daselbst.

Mitteilung aus dem Laboratorium von The Wm. S. Merrell Chemical Co., Cincinnati, Ohio.

Von H. M. Gordin.

Zwei neue Methoden für die quantitative Bestimmung des Berberins.

(Eingegangen den 27. VIII. 1901.)

I.

Im vorigen Beitrag habe ich gezeigt, dass beim Fällen einer wässerigen Lösung von saurem Berberinsulfat mittelst überschüssiger Jodkaliumlösung ein farbloses Filtrat erhalten wird, in welchem für jedes Molekül Berberin ein Molekül einer einbasischen Säure frei gemacht wird. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4 + KJ = C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HJ + KHSO_4.$$

Es ist klar, dass in einer neutralen Lösung von diesem Sulfat der Berberingehalt sich dadurch ermitteln lässt, dass man in der farblosen Flüssigkeit die freigewordene Säure mittelst titrierter Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Hat man eine Lösung von irgend einem anderen Berberinsalze, so muss das letztere zuerst in das saure Sulfat umgewandelt werden. In alkoholischer Lösung lässt sich diese Umwandlung sehr leicht ausführen. Man braucht nur die Lösung mit etwas alkoholischer Schwefelsäure zu versetzen, um das gewünschte Sulfat auszufällen. Um die Fällung vollkommener zu machen, vermischt man die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Säure mit dem gleichen Volumen Aether und stellt dieselbe über Nacht an einen kühlen Ort, am besten in den Eisschrank. Sogar bei Gegenwart von freier Salzsäure scheidet sich aus alkoholätherischer Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure das saure Berberinsulfat fast quantitativ aus und der Niederschlag nach gründlichem Auswaschen mit Aether-Alkohol ist vollkommen frei von Salzsäure. Dies kann man beweisen, indem man etwas reines Berberinhydrochlorid in warmem Alkohol auflöst, mit einigen Tropfen Salzsäure und alsdann mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt. Sammelt man den nach einigen Stunden in reichlicher Menge entstehenden Niederschlag, wäscht denselben gründlich mit einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Aether und Alkohol aus und prüft ihn, nachdem man ihn in Wasser aufgelöst hat, mit Hilfe von Silbernitrat, so findet man keine Spur von Salzsäure. Dagegen giebt Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag[1]). Die Ursache dieser Fällung des sauren Berberinsulfats in alkohol-ätherischer Lösung durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Salzsäure liegt in der viel grösseren Unlöslichkeit des sauren Sulfats in Aether-Alkohol im Vergleich mit dem Hydrochlorid. Das saure Berberinsulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur (25° C.) in 14706 Teilen Aether-Alkohol, während chlorwasserstoffsaures Berberin nur 1269 Teile Aether-Alkohol zur Lösung braucht. Die Löslichkeit dieser Berberinsalze wurde dadurch ermittelt, dass man 50 ccm einer Mischung von Alkohol und Aether zu gleichen Volumteilen mit dem sauren Berberinsulfat resp. Berberinhydrochlorid im Ueberschuss 4 Stunden lang schüttelte, 25 ccm abpipettierte und, nach dem Filtrieren, in einem tarierten Schälchen zur Trockene verdampfte. Nach dem Trocknen bei 110° C. wurde das Schälchen gewogen. Es hat sich ergeben, dass die 25 ccm obiger Alkohol-Aethermischung 0,0197 g Berberinhydrochlorid und 0,0017 g saures Berberinsulfat aufgelöst hatten.

Diese Umwandlung des Berberinhydrochlorids in das saure Sulfat durch Schwefelsäure findet nur in alkoholischer Lösung statt. In wässeriger Lösung beobachtet man gerade das Umgekehrte. Sogar in Gegenwart freier Schwefelsäure verwandelt ein geringer Ueberschuss von Salzsäure in wässeriger Lösung das Berberinsulfat in Berberinhydrochlorid. Zum Beweis nimmt man etwas reines saures Berberinsulfat, löst es in etwas warmem Wasser und versetzt die Lösung zuerst mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und alsdann mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure. Sammelt man den nach dem Erkalten entstehenden Niederschlag wäscht ihn gründlich mit salzsäurehaltigem[2]) Wasser aus und prüft ihn mittelst Baryumchlorid, so findet man keine Spur von Schwefelsäure darin[3]). Da das Berberinhydrochlorid sich in 500 Teilen Wasser löst, während das saure Sulfat nur 100 Teile Wasser zur Lösung braucht[4]), so lässt sich auch diese Umwandlung leicht erklären.

Wegen dieser Umwandlung des Berberinhydrochlorids in das saure Sulfat in alkoholischer Lösung entsteht bei der Methode von

---

[1]) Diese Prüfung muss in der Wärme ausgeführt werden, da bei grösseren Mengen des Berberinsalzes, sich in der Kälte Berberinnitrat oder Berberinhydrochlorid oft ausscheidet und somit andere Niederschläge verdeckt.

[2]) Reines Wasser würde den ganzen Niederschlag ziemlich rasch fortwaschen.

[3]) Um Massenwirkung auszuschliessen müssen in diesen Versuchen sehr grosse Mengen von Säuren vermieden werden.

[4]) Allen. Commerc. Organ. Anal. Vol. III, Part. II, 464—465.

J. U. Lloyd[1]) nicht wie es dort angenommen wird das Berberinhydrochlorid, sondern das saure Berberinsulfat, wovon man sich leicht durch Auflösung des mit Aether-Alkohol gut ausgewaschenen Niederschlags in Wasser und Prüfung auf Salzsäure und Schwefelsäure in der üblichen Weise, überzeugen kann.

Andererseits, da bei der Methode von O. Linde[2]) die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure nur ca. 38 % Alkohol enthält, besteht der Niederschlag nicht wie es dort angenommen wird, aus Berberinsulfat, sondern fast ausschliesslich aus dem Hydrochlorid dem nur von nicht genügendem[3]) Auswaschen herrührende Spuren von Schwefelsäure anhaften.

Bei der Bestimmung des Berberins nach der hier beschriebenen Methode muss man, um sehr genaue Resultate zu erhalten, eine Korrektion für die im Aether-Alkohol gelöst bleibenden Mengen des Berberinsulfats anbringen. Obwohl wie es oben gezeigt wurde, diese sehr gering sind, so würde doch bei den geringen Mengen Alkaloid die gewöhnlich zur Bestimmung gebraucht werden und den beträchtlichen Mengen Aether-Alkohol, welche zum sorgfältigen Auswaschen des Sulfats gebraucht werden, ein erheblicher Fehler entstehen. Man sammelt deshalb am besten die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit samt der Waschflüssigkeit in einem graduierten Gefäss und fügt dem durch Titration erhaltenen Resultat für jedes Kubikcentimeter Waschflüssigkeit 0,0000526 g[4]) Berberin zu.

Wie bei allen volumetrischen Bestimmungen muss die Einstellung der Titerflüssigkeiten unter denselben Bedingungen stattfinden, welche bei der Bestimmung obwalten[5]). Man versetzt z. B. 20 ccm $^1/_{40}$ Normal-Schwefelsäure mit 10 ccm einer 20%igen Jodkaliumlösung und bestimmt nach dem Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtalein die unter diesen Bedingungen äquivalente Menge $^1/_{40}$ Normal-Kalilauge. In meinen Versuchen habe ich gefunden, dass bei Gegenwart von 10 ccm 20%iger Jodkaliumlösung 19,7 ccm meiner Kalilauge 20 ccm einer $^1/_{40}$ normalen Schwefelsäure äquivalent waren. Man multipliziere also die Anzahl verbrauchter Kalilauge mit $^{20}/_{19,7}$, um die in Freiheit gesetzte Säure zu erhalten.

(Fortsetzung folgt.)

---

[1]) Druggists Cirkular 1885, 22. Dieselbe Methode zur Bestimmung des Berberins wurde später auch von F. A. Thompson (Am. J. Pharm. 1893, 370) angewandt.

[2]) Pharm. Centralhalle 1895, 354.

[3]) Linde braucht ein bestimmtes Quantum Wasser zum Auswaschen.

[4]) Diese Zahl ergiebt sich aus der obigen Löslichkeitsbestimmung des sauren Sulfats in Aether-Alkohol.

[5]) Dass sogar unlösliche Substanzen den Titer beeinflussen, habe ich schon früher bewiesen (Arch. d. Pharm. 1901, 215).

Um die Genauigkeit dieser Methode zu prüfen, habe ich zwei Bestimmungen mit abgewogenen Mengen von reinem Berberinhydrochlorid $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, dessen Zusammensetzung durch eine Chlorbestimmung festgestellt wurde, ausgeführt. Die Einzelheiten sind wie folgt. Das Berberinhydrochlorid wurde in ca. 25 ccm warmen Alkohol gelöst, mit 1 ccm Schwefelsäure, welche zuvor vorsichtig mit 5 ccm Alkohol unter Kühlung gemischt wurde, versetzt, und nach dem Erkalten mit ca. 30 ccm Aether verdünnt. Die Flüssigkeit wurde über Nacht im Eisschrank sich selbst überlassen und der Niederschlag alsdann auf ein mit Uhrglas bedecktes Filter gebracht. Der Niederschlag wurde so lange mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen Alkohol und Aether gewaschen bis die Waschflüssigkeit vollkommen neutral ablief[1]).

Die Waschflüssigkeit samt Mutterlauge wurde in einem graduierten Cylinder aufgefangen und das Volumen notiert. Der Niederschlag wurde dann ca. 10 Minuten der freien Luft ausgesetzt und darauf mit Hilfe der Spritzflasche in ein 200 ccm fassendes Messkölbchen hineingespült. Nach dem Auflösen des Niederschlages wurde die Flüssigkeit mit 20 ccm einer 20%igen Jodkaliumlösung versetzt, alsdann mit Wasser bis zur Marke verdünnt und nach kräftigem Umschütteln filtriert. In 100 ccm des Filtrats wurde nach Zusatz von Phenolphtalein die freigewordene Säure mit der obigen Lauge bestimmt. Dem erhaltenen Resultat wurde dann die Korrektion für die Löslichkeit in der Mutterlauge und Waschflüssigkeit zugesetzt.

Berberinhydrochlorid genommen	$^1/_{40}$ Normal-Lauge für ½	Mutterlauge + Waschflüssigkeit	Berberin gefunden
0,2283 = 0,188 Berberin	9,9 ccm = 10,2 ccm $^n/_{40}$ Säure	155 ccm = 0,0105 g Berberin	0,188
0,2906 = 0,239 Berberin	13 ccm = 13,2 ccm $^n/_{40}$ Säure	250 ccm = 0,017 g Berberin	0,238

Bei vorsichtigem Arbeiten wird sich niemals so viel Waschflüssigkeit ansammeln und die Korrektion wird dann sehr klein ausfallen. Ich habe aber absichtlich grössere Quantitäten gebraucht, um zu sehen, ob nicht dadurch ein Fehler entstehen kann.

Will man diese Bestimmungsmethode auf eine Droge, z. B. *Hydrastis Canadensis* anwenden, so extrahiere man dieselbe mit heissem Alkohol, bis dieser fast farblos abläuft, verdünne das Extrakt nach dem Erkalten mit Alkohol auf ein bestimmtes Volumen, filtriere und verfahre mit einem aliquoten Teile des Filtrates genau so, wie es eben beschrieben wurde. Eine passende Quantität zu extrahieren sind 20 g Rhizom; das Volumen des Extraktes bringe man auf 100 ccm. Von diesen werden dann 25 ccm ca. 0,11 g freies Berberin enthalten.

---

[1]) Zum Vergleich befeuchte man ein Stückchen blaues Lackmuspapier mit Aether-Alkohol.

Selbstverständlich ist diese Methode direkt anwendbar auf solche Extrakte von berberinhaltigen Drogen, in welchen das Lösungsmittel reiner Alkohol ist. Von solchen Extrakten verdünne man behufs Berberinbestimmung 20 ccm mit Alkohol (95 %) auf 100 ccm, filtriere, wenn die Flüssigkeit nicht ganz klar ist, versetze 25 ccm des Filtrates mit alkoholischer Schwefelsäure und Aether und beendige die Bestimmung, wie soeben beschrieben wurde.

Dagegen lässt sich diese Methode nicht mit gewünschter Genauigkeit auf solche Extrakte anwenden, in denen das Menstruum mehr als 10—15 % Wasser enthält. Verdünnt man z. B. das *Extractum hydrastis fluidum U. S. P.* mit der 4- oder 5 fachen Menge Alkohol, filtriert und fällt das Berberin mittelst alkoholischer Schwefelsäure und Aether, wie es oben angegeben ist, so ist der Niederschlag ziemlich verunreinigt durch demselben anhaftende Extraktivstoffe. Löst man nun den mit Aetheralkohol ausgewaschenen Niederschlag in Wasser, setzt einen Ueberschuss von Jodkalium zu und filtriert, so ist das Filtrat nicht wie bei Extrakten, die mit reinem Alkohol dargestellt werden, farblos, sondern mehr oder weniger gelb gefärbt und deshalb die Endreaktion nicht sehr scharf. Wegen der Einfachheit und Bequemlichkeit dieser Titrationsmethode wird man wohl in denjenigen Fällen, wo keine grosse Genauigkeit erforderlich ist, auch auf wässerige Extrakte die Methode anwenden können. Will man aber sehr genaue Resultate erzielen, so brauche man für die Berberinbestimmung in wasserhaltigen Extrakten, die hier unten beschriebene zweite Methode, die auf alle Fälle ohne Ausnahme anwendbar zu sein scheint.

II.

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Berberins lässt sich auf folgende Prinzipien gründen:

1. Aus einer neutralen oder nur sehr schwach sauren, sehr verdünnten[1]) Lösung lässt sich durch überschüssige Jodkaliumlösung das Berberin quantitativ von fast allen das Alkaloid in Pflanzen begleitenden Körpern trennen.

2. Das so erhaltene Berberinhydrojodid kann nach gründlichem Auswaschen mit jodkaliumhaltigem[2]) Wasser, leicht und quantitativ

---

[1]) Aus konzentrierten Lösungen durch Jodkalium gefällt, reisst das jodwasserstoffsaure Berberin beträchtliche Mengen von Extraktivstoffen mit. Da das Hydrojodid in überschüssiger Jodkaliumlösung fast vollständig unlöslich ist, so kann man die Berberinlösung sehr stark verdünnen, ohne nachweisbare Mengen des Berberins durch etwaige Löslichkeit des Hydrojodids zu verlieren.

[2]) In reinem Wasser ist das jodwasserstoffsaure Berberin löslich.

in das sehr unlösliche und prachtvoll krystallisierende Berberinaceton umgewandelt werden.

3. Das Berberinaceton ist bei 100—105° C. stabil und kann deshalb bei dieser Temperatur bis auf ein konstantes Gewicht getrocknet werden.

Dass das Berberinaceton in kaltem Wasser vollkommen unlöslich ist, habe ich schon früher an anderer Stelle¹) gezeigt. Verreibt man Berberinaceton mit Wasser, filtriert und kocht das Filtrat einige Minuten nach dem Zusatz von etwas Salzsäure, so würde bei Gegenwart von Berberin die Flüssigkeit sich gelb färben und Mayer's oder Wagner's Reagens würde in derselben Fällungen hervorrufen. Da aber dies durchaus nicht der Fall ist, so ist es schwer einzusehen, weshalb J. Katz²) die Unlöslichkeit des Berberinacetons in kaltem Wasser bezweifelt.

Die Beständigkeit der Acetonverbindung bei 105° C. wurde dadurch bewiesen, dass man eine gewogene Menge des reinen trocknen Berberinacetons drei Stunden lang auf diese Temperatur erhitzte und nach dem Erkalten wieder wog. Die Verbindung hat dabei nur eine etwas dunklere Farbe angenommen aber keine Gewichtsveränderung erlitten.

Um das Berberinaceton nicht harzartig, sondern in gut ausgebildeten, zum gründlichen Auswaschen geeigneten Krystallen zu erhalten, muss man in der Wärme arbeiten und dafür sorgen, dass die Flüssigkeit ca. 33 % Aceton enthält. Setzt man nach dem Erkalten mehr Wasser zu, so scheiden sich weitere Mengen der Acetonverbindung aus. Dies rührt daher, dass wegen der Löslichkeit der Acetonverbindung in Aceton die Löslichkeit dieser Verbindung in acetonhaltigem Wasser mit dessen Gehalt an Aceton zunimmt. Während also das Berberinaceton mit reinem kaltem Wasser ohne nachweisbaren Verlust tüchtig gewaschen werden kann, bleibt in der acetonhaltigen Mutterlauge eine zwar geringe, aber doch nicht zu vernachlässigende Menge der Acetonverbindung. Um genaue Resultate bei der Bestimmung des Berberins nach dieser Methode zu erhalten, bestimmt man am besten einmal für immer die Löslichkeit des Berberinacetons in acetonhaltigem Wasser von bestimmtem Acetongehalt und verdünnt die Mutterlauge mit so viel Wasser, dass dieselbe denselben Gehalt an Aceton hat. Zu diesem Zweck habe ich 50 ccm von einem Gemenge aus 8 Volumteilen Wasser und 1 Volumteil Aceton mit einem Ueberschuss von fein pulverisiertem Berberinaceton ca. 4 Stunden

---

¹) Arch. d. Pharm. 1899, 443.

²) Pharm. Centralhalle 1901, 287.

lang geschüttelt und filtriert, 25 ccm des Filtrates wurden im Vakuumexsiccator zur Trockne verdampft und alsdann bei 105° C. drei Stunden lang getrocknet. Auf diese Weise wurde gefunden, dass 25 ccm Wasser, welches $^1/_9$ Aceton enthält 0,0008 g Berberinaceton bei gewöhnlicher Temperatur (25° C.) lösen, 1 ccm löst also eine Menge, welche 0,0000273 g freien Berberins entspricht. Bringt man diese Korrektion an, so giebt die Methode sehr genaue Resultate.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu prüfen, habe ich die folgende Bestimmung ausgeführt, aus welcher man auch die Einzelheiten des Verfahrens sehen kann.

Eine abgewogene Menge von Berberinhydrochlorid $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$, dessen Reinheit durch eine Chlorbestimmung konstatiert wurde, wurde in warmem Wasser gelöst und mit ca. 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung versetzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und einige Mal mit einer 2%igen Jodkaliumlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann mittelst der Spritzflasche und Luftpumpe mit einem bestimmten Quantum Wasser[1]) in einen ca. 400 ccm fassenden Erlenmeyerkölbchen hineingesaugt. Es wurden ca. 54 ccm Wasser gebraucht.

Das Kölbchen wurde dann ca. 10 Minuten auf 60—70° C. erwärmt, die Flüssigkeit, in welcher das Hydrojodid suspendiert war, mit der Hälfte ihres Volums (27 ccm) Aceton versetzt, und das Kölbchen nach dessen Verschluss mit einem locker eingesetzten Stopfen ca. 10 Minuten lang in einer horizontalen Ebene geschüttelt. Nun wurden 5 ccm 10%iger Natronlauge zugesetzt, das Kölbchen wiederum locker verschlossen und so lange vorsichtig geschüttelt, bis das gelbe Hydrojodid verschwunden ist und an dessen Stelle schöne seidenglänzende Krystalle der Acetonverbindung erschienen. Ist nach 10 Minuten nicht alles Hydrojodid verschwunden, so erwärme man das Kölbchen wieder auf 50—60° C. und erhalte es auf dieser Temperatur, bis alles Hydrojodid in Acetonberberin verwandelt ist[2]). Man stellt nun das Kölbchen bei Seite und setzt nach völligem Erkalten und Klärung der überstehenden Flüssigkeit soviel Wasser zu, dass der Acetongehalt ca. $^1/_9$ der Flüssigkeit ausmacht, und stellt die Flüssigkeit über Nacht bei Seite. Der Niederschlag wird in einem tarierten Gooch'schen Tiegel aus Platin gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, über Nacht im luftleeren Raum gehalten[3]), dann bei 105° getrocknet und gewogen. Dem erhaltenen Resultat zählt man für jedes Kubikcentimeter Mutterlauge 0,0000273 g Berberin zu.

---

[1]) Man fülle die Spritzflasche mit einer gemessenen Menge Wasser und messe die zurückgebliebene Menge. Um nicht zu viel Wasser zu brauchen wende man die Pumpe an.

[2]) Das amorphe Hydrojodid lässt sich leicht von der krystallisierten Acetonverbindung unterscheiden. Erhält man das Gemenge ca. 10 Minuten lang bei ca. 50—60° so ist eine volle Umwandlung gesichert.

[3]) Da die Acetonverbindung durch heisses Wasser eine geringe Zersetzung erleidet wobei Aceton sich verflüchtigt, so erwärme man das Berberinaceton erst, nachdem es durch Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure fast ganz trocken geworden ist. Es ist auch ratsam die untere Kappe des Gooch'schen Tiegels beim Trocknen anzubehalten.

Berberinhydrochlorid	Mutterlauge	Gewicht des Acetonberberins	Berberin gefunden
0,2334 = 0,1919 Berberin	243 ccm = 0,0066 g Berberin	0,217 = 0,185 Berberin	0,1916

Zur Bestimmung des Berberins in Drogen mittelst dieser Jodkalium-Aceton-Methode, extrahiere man 20 g der Droge mit heissem Alkohol, enge das Extrakt auf dem Wasserbade bis auf ca. 20 ccm ein und verdünne mit Wasser auf 500 ccm. Die Flüssigkeit wird nun mit 2 oder 3 g Talkumpulver 15—20 Minuten lang geschüttelt und filtriert. 250 ccm des krystallklaren Filtrats werden nun mit 15—20 ccm 20%iger Jodkaliumlösung versetzt, der Niederschlag auf ein kleines Filter gesammelt und nach gründlichem Auswaschen mit 2%iger Jodkaliumlösung mittelst einer bekannten Menge Wasser unter Anwendung der Pumpe in einen Erlenmeyerkolben hinein gesaugt. Nach dem Zusatz von Aceton wird nun die Bestimmung, wie es eben beschrieben wurde, beendigt.

Zur Bestimmung des Berberingehaltes in irgend einem flüssigen Extrakte verdünne man 20 ccm mit Wasser auf 500 ccm und verfahre wie oben.

Diese letztere Methode ist wohl viel umständlicher als die erstere, sie ist aber in allen Fällen anwendbar und scheint vollkommen frei von Fehlerquellen zu sein.

Mitteilung aus dem Laboratorium von The Wm. S. Merrell Chemical Co., Cincinnati, Ohio.

Von H. M. Gordin.

Die alkalimetrischen Faktoren einiger zweisäuriger Alkaloide.

(Eingegangen den 27. VIII. 1901.)

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich eine Bestimmungsmethode der Alkaloide vorgeschlagen, die auf fast alle, durch ein neutrales Fällungsmittel aus verdünnter Lösung fällbaren Basen anwendbar ist. Selbstverständlich muss bei der Anwendung der Methode das Verbindungsgewicht der Basen mit den Säuren, der sogenannte alkalimetrische

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2871; Pharm. Arch. (Kremers) Vol. 2, No. 10.

Faktor, genau bekannt sein. Man könnte wohl denken, dass für alle organische Basen, deren Molekulargewicht bekannt ist, dieser Faktor sich von selbst ergiebt. Dies wäre auch wirklich so, wenn die Alkaloide immer eine und dieselbe Funktion in Bezug auf Säuren ausüben würden, sei diese Funktion die einer einsäurigen oder die einer zweisäurigen Base. Thatsächlich bilden aber einige Alkaloide mit Säuren zwei und unter Umständen sogar drei Reihen von Salzen. So bilden z. B. einige Basen der Chinarinde unter verschiedenen Umständen Salze, in denen auf ein Molekül Base ein Molekül einer einbasischen Säure kommt, wie auch Salze in denen auf ein Molekül Base zwei und dann und wann sogar drei Moleküle einer einbasischen Säure kommen[1]). Das Molekulargewicht eines Alkaloids giebt also direkt keinen Aufschluss über den gesuchten Faktor.

Da in meiner Bestimmungsmethode das Alkaloid samt einem Aequivalentgewicht Säure als unlöslicher Niederschlag aus der Flüssigkeit entfernt wird, so reduziert sich diese Frage zu einer experimentellen Feststellung der Zusammensetzung dieses Niederschlages in Bezug auf Säure.

Nun wäre man berechtigt anzunehmen, dass, da bei der Ausführung meiner alkalimetrischen Methode das Alkaloid mit einem Ueberschuss von Säure behandelt wird, die Base vollkommen gesättigt ausfallen müsste. Die Zusammensetzung des Niederschlags, wenn z. B. das Wagner'sche Reagens als Fällungsmittel benutzt wird, sollte wohl bei einsäurigen Basen $B \cdot HJ \cdot J_n$ sein; bei Basen aber, welche mit zwei resp. drei Verbindungsgewichten Säure Salze zu bilden im stande sind, sollte der Niederschlag die Zusammensetzung $B \cdot 2HJ \cdot J_n$ resp. $B \cdot 3HJ \cdot J_n$ haben. Wie Versuche bewiesen haben[2]), ist wohl die Zusammensetzung des Niederschlages bei den einsäurigen Basen, die bis jetzt untersucht wurden $B \cdot HJ \cdot J_n$; dass aber bei einer Base, die zwei Reihen von Salzen bilden kann, der Niederschlag, sogar in Gegenwart von überschüssiger Säure nicht notwendig die Zusammensetzung $B \cdot 2HJ \cdot J_n$, sondern $BHJ \cdot J_n$ hat, haben Versuche mit Berberin gezeigt[3]). Das Berberin reagiert also nicht mit zwei Molekülen Jodkalium, sondern nur mit einem. Das Sulfat z. B. einer zweisäurigen Base kann also nach zwei Gleichungen mit Jodkalium reagieren.

1. $B \cdot H_2SO_4 + 2\,KJ \cdot J_n = B \cdot 2\,HJ \cdot J_n + K_2SO_4$.
2. $B \cdot H_2SO_4 + KJ \cdot J_n = B \cdot HJ \cdot J_n + KHSO_4$.

---

[1]) E. Schmidt, Pharm. Chem. 1896, II. J. 1412, 1433, 1437.

[2]) Gordin u. Prescott, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 329; ibid. 20, Sept. 1898; ibid. Sept. 1899.

[3]) Siehe vorige Mitteilung.

Bei der Anwendung meiner Methode auf Alkaloide, die mehr als eine Reihe von Salzen bilden können, muss man experimentell ausfinden, nach welcher Gleichung die Reaktion stattfindet und auf diese Weise den richtigen Faktor einmal für immer feststellen. Dies ist leicht mit abgewogenen Mengen reinen Alkaloids ausführbar. So habe ich bis jetzt das Verhalten der vier wichtigsten Chinaalkaloide bei der Fällung durch das **Wagner**'sche Reagens geprüft. Es hat sich ergeben, dass das Verhalten dieser Alkaloide verschieden ist von dem Verhalten des Berberins. Wie die folgenden Versuche zeigen, reagieren diese Alkaloide mit zwei Molekülen Jodkalium und nehmen bei der Fällung zwei Aequivalentgewichte Säure auf.

Die Versuche wurden mit reinen bei 130° C. getrockneten, also wasserfreien Alkaloiden ausgeführt. Eine abgewogene Menge wurde in einem 200 ccm fassenden Messkölbchen in einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung alsdann mit 50 ccm $^1/_{40}$ Normal-Schwefelsäure versetzt und das Chloroform auf dem Wasserbade durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Nach dem Erkalten wurde ein Ueberschuss von Jod-Jodkaliumlösung (2 % Jod) zugesetzt, die Flüssigkeit auf 200 ccm verdünnt und die Alkaloidbestimmung nach meiner Methode ausgeführt.

Alkaloid	$^1/_{40}$ Normal-Säure genommen	$^1/_{40}$ Normal-Säure verbraucht	Zweisäuriger Faktor	Genommen	Gefunden
Chinin	50 ccm	37,4 ccm	0,00404	0,1527 g	0,151 g
Chinin	50 „	27,4 „	0,00404	0,1123 „	0,112 „
Chinidin . . .	50 „	25,8 „	0,00404	0,1050 „	0,1042 „
Chinidin . . .	50 „	29,8 „	0,00404	0,1201 „	0,1204 „
Cinchonin . .	50 „	32,0 „	0,00367	0,1223 „	0,1174 „
Cinchonin . .	50 „	38,8 „	0,00367	0,1502 „	0,1501 „
Cinchonidin .	50 „	21,4 „	0,00367	0,0831 „	0,0785 „
Cinchonidin .	50 „	34,2 „	0,00367	0,1310 „	0,1255 „

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Mengen mit den angewendeten bei Chinin und Chinidin sehr gut überein. Bei dem Cinchonin und Cinchonidin sind die gefundenen Werte ca. 5% zu niedrig. Dies lässt sich vielleicht durch Verunreinigungen erklären. Doch zeigen die Resultate deutlich, dass auch diese Alkaloide mit zwei Molekülen Jodkalium reagieren, nicht mit einem, wie das Berberin.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

146. Ueber die Beziehungen des Canadins zum Berberin.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 30. IX. 1901.)

Die Gegenwart eines dritten Alkaloides in dem Rhizom von Hydrastis canadensis neben Berberin und Hydrastin ist zuerst von L. Hale¹) erkannt worden. Während jedoch seine Angaben darüber durch Untersuchungen von Prescott²) und J. C. Burt³) Bestätigung fanden, wurde die Existenz dieses dritten Alkaloides von Lloyd⁴) und F. B. Power⁵) bezweifelt resp. bestritten. H. Lerchen⁶) scheint hingegen ebenfalls dieses dritte Alkaloid, welches er wegen der gelben Farbe mit Xanthopuccin bezeichnete, im unreinen Zustande in den Händen gehabt zu haben.

Die einander widersprechenden Angaben fanden eine Klärung durch die Arbeiten von E. Schmidt⁷), welcher im Verein mit E. Wilhelm dieses Alkaloid in kleiner Menge zu isolieren vermochte und durch E. Merck in den Stand gesetzt wurde, an einer beträchtlicheren Menge seine Eigenschaften zu studieren, seine Elementarzusammensetzung zu ermitteln und seine Beziehungen zu den anderen Hydrastisalkaloiden aufzudecken. E. Schmidt belegte dieses Alkaloid mit dem Namen Canadin, da die reine Base und auch ihre Salze nicht gelb, sondern rein weiss gefärbt sind. Die Zusammensetzung des Canadins wurde zu $C_{20}H_{21}NO_4$ unzweifelhaft festgelegt. Diese Formel unterscheidet sich von der des Berberins nur durch einen Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen. Da es ferner ebenso wie das Berberin zwei nach dem Zeiselschen Verfahren nachweisbare

---

¹) Jahresber. d. Pharm. 1875, 123.

²) Ibidem.

³) Kopp-Will'scher Jahresber. 1878, 784.

⁴) Jahresber. d. Pharm. 1883/84, 356.

⁵) Pharm. Rundschau 1884, II., 214.

⁶) Jahresber. d. Pharm. 1878, 144.

⁷) Apoth.-Ztg. 1891, No. 77; dieses Archiv 1888 u. 1894.

Methoxylgruppen[1]) enthält und bei der Aufbewahrung am Licht leicht eine intensiv gelbe Farbe annimmt, lag der Gedanke nicht allzufern, dass in dem Canadin ein hydriertes Berberin vorliege. In der That ist es auch E. Schmidt gelungen, das Canadin durch Behandlung mit Jod in alkoholischer Lösung in Berberin mit allen seinen Eigenschaften überzuführen. Durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure nahm das aus Canadin durch Abgabe von 4 Wasserstoffatomen dargestellte Berberin wiederum 4 Wasserstoffatome auf, ging aber dabei nicht in Canadin, sondern in das schon von Hlasiwetz und von Gilm dargestellte Hydroberberin über. War damit die Identität der durch Oxydation des Canadins entstandenen gelben Base mit Berberin bewiesen, so ging andererseits doch aus dem Schmelzpunkt des Canadins, 132,5° C., und dem des Hydroberberins, 166 bis 167° C., unzweifelhaft hervor, dass letztere beiden Verbindungen nicht identisch sein konnten, sondern dass Isomerie vorliegen musste. Welcher Art die beobachtete Isomerie sein mochte, konnte E. Schmidt wegen Fehlens des erforderlichen Materials damals nicht entscheiden. Aus der Thatsache, dass das Canadin, wie E. Schmidt fand, den polarisierten Lichtstrahl stark nach links ablenkt, während das aus dem optisch inaktiven Berberin dargestellte Hydroberberin naturgemäss ebenfalls optische Aktivität nicht besitzt, könnte man ohne weiteres auf physikalische Isomerie schliessen. In Rücksicht aber auf die grosse Verschiedenheit der beiden Schmelzpunkte kann man auch die Möglichkeit geometrischer Isomerie nicht von der Hand weisen, die ja ausserdem mit physikalischer Isomerie gepaart sein könnte.

Angeregt durch meine Untersuchungen auf dem Gebiete der Corydalisbasen, bei denen ähnliche Erscheinungen beobachtet werden können, habe ich es daher unternommen, die Natur der Isomerie, welche zwischen Canadin und Hydroberberin besteht, zu ergründen. Das dazu notwendige Hydroberberin wurde mir von Herrn Geheimrat E. Schmidt bereitwilligst überlassen, wofür ich nicht verfehle, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

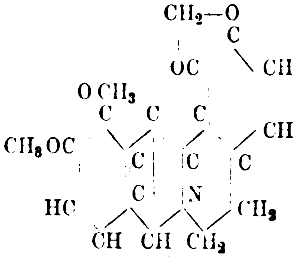
Betrachtet man die von Perkin jr.[2]) aufgestellte Formel (I) des Berberins, gegen welche ein Widerspruch bisher nicht erhoben worden ist, so ergiebt sich, dass das davon sich ableitende Hydroberberin (II) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, dass also die Möglichkeit optischer Isomerie bei einem derartig konstituierten Körper wohl vorhanden ist.

---

[1]) L. Deichmann, Inauguraldissertation, Rostock 1892.

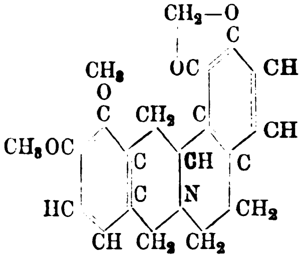
[2]) Journ. Chem. Soc. 55, 63 u. 57, 991.

I.



Berberin.

II.



Hydroberberin.

Das fettgedruckte C, welches dem Stickstoff benachbart ist, ist asymmetrisch. Das an demselben Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom ermöglicht aber auch durch Cis- oder Transstellung geometrische Isomerie, wie man sich mit Hilfe von Atommodellen leicht überzeugen kann. Lag nun bloss physikalische Isomerie vor, so musste sich das Hydroberberin durch geeignete Mittel in die beiden optisch aktiven Komponenten spalten lassen, von denen die linksdrehende mit dem naturellen Canadin identisch sein musste. Handelte es sich aber gleichzeitig auch um geometrische Isomerie, so musste zwar ebenfalls eine Spaltung in die optischen Antipoden möglich sein, die linksdrehende derselben musste dann aber andere Eigenschaften besitzen als das Canadin.

Meine Untersuchungen haben für die erstere Annahme entschieden. Mit Hilfe der Bromkampfersulfonsäure, deren sich schon **Kipping** und **Pope**, sowie **Pope** und **Peachey** wiederholt mit Erfolg zur Zerlegung von Racemkörpern bedient haben, ist es mir gelungen, das Hydroberberin in links- und rechtsdrehendes Canadin aufzuspalten. Allerdings verläuft die Spaltung nicht quantitativ, sondern es unterliegen derselben je nach den Bedingungen nur etwa 21—25%, während der Rest unverändert bleibt.

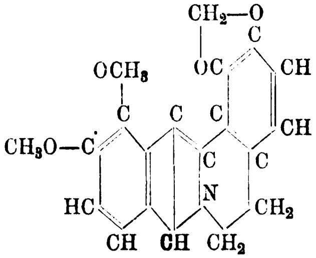
Die linksdrehende Modifikation war mit dem naturellen Canadin, von dem mir eine kleine Menge von Herrn Geheimrat E. **Schmidt** ebenfalls zur Verfügung gestellt worden war, vollständig identisch. Beide schmolzen bei 132,5° C. und besassen das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -298^0$.

Hingegen drehte die rechtsdrehende Modifikation zwar ebenfalls um 298°, besass aber den abweichenden Schmelzpunkt 139—140°. Eine irgendwie erheblichere Verunreinigung mit unverändertem Hydroberberin konnte kaum vorliegen. Andererseits habe ich bisweilen kleine Mengen von rechtsdrehendem Canadin in den Händen gehabt, welche, obwohl entschieden noch etwas Hydroberberin enthaltend, bei

132—133° schmolzen. Bemerkenswert ist, dass auch das linksdrehende Canadin bisweilen mit dem Schmelzpunkt 140° auftreten kann. Wenigstens glaube ich, dass die bei 140° schmelzende Base, welche E. Schmidt nach der Einwirkung von Jod auf Canadin in kleinen Mengen neben Berberin erhielt, in der Elementarzusammensetzung nicht von dem naturellen Canadin verschieden gewesen ist. Zu einer endgiltigen Aufklärung dieser Frage werden neue Versuche gelegentlich ausgeführt werden. Augenblicklich jedoch fehlt es dazu an Material und Zeit; das Wichtigste, die Beziehungen des Canadins zum Berberin und Hydroberberin, ist ja ohnehin erledigt.

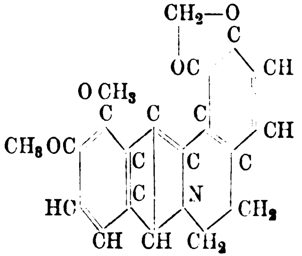
Die Spaltbarkeit des Hydroberberins in d- und l-Canadin steht in schöner Uebereinstimmung mit der Theorie und der von **Perkin** für das Hydroberberin aufgestellten Formel, denn dieselbe enthält ein (und zwar nur ein) asymmetrisches Kohlenstoffatom. Nicht das Gleiche gilt aber für die **Perkin**'sche Berberinformel.

Betrachten wir diese Formel genauer, so finden wir, dass auch sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nämlich dasjenige, welches in der nachstehenden Formel durch fetten Druck ausgezeichnet ist:



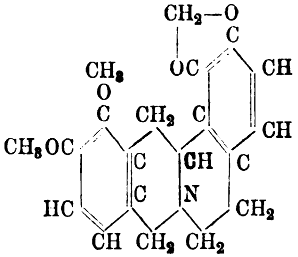
Da nun das Berberin im pflanzlichen Organismus entsteht, müsste man wegen dieses asymmetrischen Kohlenstoffatoms auch vom Berberin optische Aktivität erwarten. Das Berberin ist jedoch inaktiv, wie ich ad hoc nochmals festgestellt habe. Es giebt zur Erklärung dieser Anomalie nur zwei Möglichkeiten. Entweder entspricht die **Perkin**'sche Formel nicht den Thatsachen, oder das Berberin ist kein primäres Alkaloid, sondern erst sekundär aus einer anderen Base — sagen wir dem Canadin — entstanden. Im letzteren Falle müssten wir erwarten, dass überall da, wo Berberin gefunden wird, gleichzeitig auch Canadin anzutreffen wäre, ferner, dass die Oxydation des Canadins zu Berberin, darum könnte es sich doch nur handeln, nicht durch die Lebensthätigkeit der Pflanze, also biochemisch, sondern auf rein chemischem Wege erfolgt sein müsste. Beide Voraussetzungen treffen aber nicht zu. Vielmehr ist umgekehrt anzunehmen, dass das Canadin durch

I.



Berberin.

II.



Hydroberberin.

Das fettgedruckte **C**, welches dem Stickstoff benachbart ist, ist asymmetrisch. Das an demselben Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom ermöglicht aber auch durch Cis- oder Transstellung geometrische Isomerie, wie man sich mit Hilfe von Atommodellen leicht überzeugen kann. Lag nun bloss physikalische Isomerie vor, so musste sich das Hydroberberin durch geeignete Mittel in die beiden optisch aktiven Komponenten spalten lassen, von denen die linksdrehende mit dem naturellen Canadin identisch sein musste. Handelte es sich aber gleichzeitig auch um geometrische Isomerie, so musste zwar ebenfalls eine Spaltung in die optischen Antipoden möglich sein, die linksdrehende derselben musste dann aber andere Eigenschaften besitzen als das Canadin.

Meine Untersuchungen haben für die erstere Annahme entschieden. Mit Hilfe der Bromkampfersulfonsäure, deren sich schon Kipping und Pope, sowie Pope und Peachey wiederholt mit Erfolg zur Zerlegung von Racemkörpern bedient haben, ist es mir gelungen, das Hydroberberin in links- und rechtsdrehendes Canadin aufzuspalten. Allerdings verläuft die Spaltung nicht quantitativ, sondern es unterliegen derselben je nach den Bedingungen nur etwa 21—25%, während der Rest unverändert bleibt.

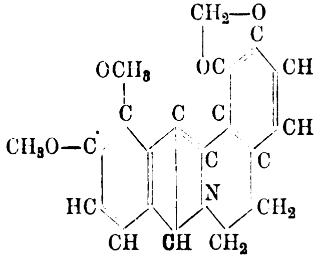
Die linksdrehende Modifikation war mit dem naturellen Canadin, von dem mir eine kleine Menge von Herrn Geheimrat E. Schmidt ebenfalls zur Verfügung gestellt worden war, vollständig identisch. Beide schmolzen bei $132,5^0$ C. und besassen das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -298^0$.

Hingegen drehte die rechtsdrehende Modifikation zwar ebenfalls um 298^0, besass aber den abweichenden Schmelzpunkt $139-140^0$. Eine irgendwie erheblichere Verunreinigung mit unverändertem Hydroberberin konnte kaum vorliegen. Andererseits habe ich bisweilen kleine Mengen von rechtsdrehendem Canadin in den Händen gehabt, welche, obwohl entschieden noch etwas Hydroberberin enthaltend, bei

132—133° schmolzen. Bemerkenswert ist, dass auch das linksdrehende Canadin bisweilen mit dem Schmelzpunkt 140° auftreten kann. Wenigstens glaube ich, dass die bei 140° schmelzende Base, welche E. **Schmidt** nach der Einwirkung von Jod auf Canadin in kleinen Mengen neben Berberin erhielt, in der Elementarzusammensetzung nicht von dem naturellen Canadin verschieden gewesen ist. Zu einer endgiltigen Aufklärung dieser Frage werden neue Versuche gelegentlich ausgeführt werden. Augenblicklich jedoch fehlt es dazu an Material und Zeit; das Wichtigste, die Beziehungen des Canadins zum Berberin und Hydroberberin, ist ja ohnehin erledigt.

Die Spaltbarkeit des Hydroberberins in d- und l-Canadin steht in schöner Uebereinstimmung mit der Theorie und der von **Perkin** für das Hydroberberin aufgestellten Formel, denn dieselbe enthält ein (und zwar nur ein) asymmetrisches Kohlenstoffatom. Nicht das Gleiche gilt aber für die **Perkin**'sche Berberinformel.

Betrachten wir diese Formel genauer, so finden wir, dass auch sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nämlich dasjenige, welches in der nachstehenden Formel durch fetten Druck ausgezeichnet ist:



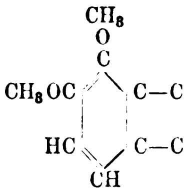
Da nun das Berberin im pflanzlichen Organismus entsteht, müsste man wegen dieses asymmetrischen Kohlenstoffatoms auch vom Berberin optische Aktivität erwarten. Das Berberin ist jedoch inaktiv, wie ich ad hoc nochmals festgestellt habe. Es giebt zur Erklärung dieser Anomalie nur zwei Möglichkeiten. Entweder entspricht die **Perkin**'sche Formel nicht den Thatsachen, oder das Berberin ist kein primäres Alkaloid, sondern erst sekundär aus einer anderen Base — sagen wir dem Canadin — entstanden. Im letzteren Falle müssten wir erwarten, dass überall da, wo Berberin gefunden wird, gleichzeitig auch Canadin anzutreffen wäre, ferner, dass die Oxydation des Canadins zu Berberin, darum könnte es sich doch nur handeln, nicht durch die Lebensthätigkeit der Pflanze, also biochemisch, sondern auf rein chemischem Wege erfolgt sein müsste. Beide Voraussetzungen treffen aber nicht zu. Vielmehr ist umgekehrt anzunehmen, dass das Canadin durch

Reduktion des a priori vorhandenen Berberins durch die Pflanze entstanden ist. Daher ist das Canadin optisch aktiv.

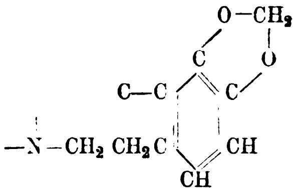
Es bleibt daher meines Erachtens nur die erste Möglichkeit übrig: die Perkin'sche Berberinformel trägt nicht allen Thatsachen Rechnung, sie kann daher nicht ganz richtig sein.

Mit Berücksichtigung dieser Erwägungen habe ich die gesamte Berberinlitteratur einer kritischen Durchsicht unterworfen und ich bin auf Grund derselben zu der Ueberzeugung gelangt, dass die thatsächlichen Funde fast ausnahmslos unantastbar sind, dass sie wohl aber nicht überall die richtige Deutung erfahren haben.

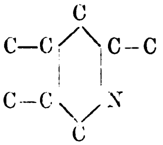
Aus den verschiedenen Oxydationsprodukten des Berberins, welche bei der fraktionierten Oxydation mit Kaliumpermanganat von ihm erhalten wurde, schliesst Perkin[1]) mit Recht, dass in dem Berberin die beiden Gruppen



und



enthalten sein müssen. Die von Weidel[2]) bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltene und von Fürth[3]) und Mayer[4]) aus α-, β-, γ-Pyridintrikarbonsäure erkannte Berberonsäure setzt die Gruppe



voraus. Man sieht ohne weiteres, dass diese Gruppe in den beiden obigen nicht enthalten ist, dass also noch ein weiterer Ring in dem Berberin enthalten sein muss. Unter Berücksichtigung der im Berberin vorhandenen 20 Kohlenstoffatomen und der Thatsache, dass die beiden Perkin'schen Gruppen zusammen ebenfalls 20 Kohlenstoffatome enthalten, müssen daher die zur Bildung der Berberonsäure notwendigen Kohlenstoffatome bereits in den beiden Perkin'schen Gruppen inbegriffen sein. Es ist dann nicht allzuschwer, auf folgende Konfiguration zu kommen:

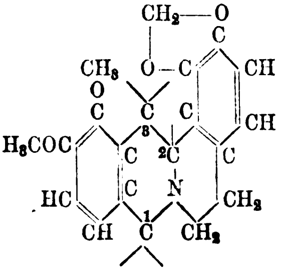
---

[1]) Journ. of the Chemic. Soc. 1890, 1004.

[2]) Ber. 12, 410.

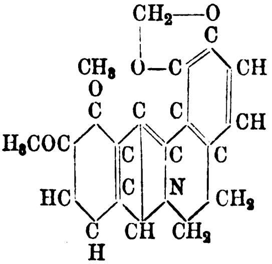
[3]) Monatshefte f. Chemie 2, 416.

[4]) Ibidem 13, 344.

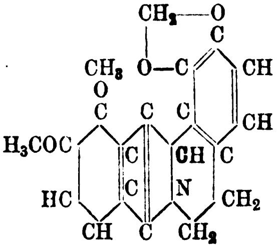


Dieselbe repräsentiert den Wert $C_{20}H_{16}NO_4$, während dem Berberin die Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ zukommen soll. Es ist also noch ein Wasserstoffatom unterzubringen, für das noch fünf freie Valenzen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen zur Verfügung stehen. Von diesen kommen jedoch nur zwei in Frage, nämlich die mit 1 und 2 in der obigen Formel bezeichneten, während 3 ausgeschlossen ist, da dann eine bisher noch nicht beobachtete Absättigung der vier verbleibenden Valenzen stattfinden müsste. Es verbleiben daher die beiden Möglichkeiten.

I.



II.



Perkin hat der ersteren den Vorzug gegeben, weil die leichte Ueberführbarkeit des Berberins in Hydroberberin und dessen Rückverwandlung in Berberin für eine anthracenartige Bindung spricht. Dass diese Formel trotzdem nicht richtig sein kann, haben wir bereits gesehen. Nicht besser aber steht es mit der zweiten Formel, da sie ebenfalls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom[1]) enthält. Das Berberin müsste also auch bei Annahme dieser Formel aus den obigen Gründen optisch aktiv sein. Ja, die Formel ist sogar noch unwahrscheinlicher, um nicht zu sagen unmöglicher; denn in dieser Formel würde das asymmetrische Kohlenstoffatom bei der Reduktion des Berberins zu Hydroberberin und der Oxydation des letzteren zu

---

[1]) Wiederum das fettgedruckte **C**.

Berberin nicht berührt werden. Wollten wir also, entgegen der obigen Beweisführung, annehmen, dass das Berberin aus dem Canadin in der Pflanze durch einen rein chemischen Oxydationsprozess entstände, so würde doch das Berberin optisch aktiv sein müssen. Zum mindesten aber müssten wir annehmen, dass das Berberin, welches E. Schmidt aus linksdrehendem Canadin erhalten hatte, optisch aktiv gewesen und bei der Reduktion in Canadin zurückgeführt worden wäre. E. Schmidt hat aber gezeigt, dass hierbei inaktives Hydroberberin entsteht. Mithin ist also auch die zweite Formel unmöglich.

Als eine besondere Stütze für die Perkin'sche Berberinformel ist die bisher als unbestritten zu bezeichnende Annahme hervorzuheben, dass das Berberin ebenso wie das Hydroberberin eine tertiäre Base sei. Infolgedessen konnte das Stickstoffatom bei der Verteilung der nach obigem Schema nach Unterbringung des fehlenden Wasserstoffatoms noch restierenden vier Valenzen nicht gut in Berücksichtigung gezogen werden. Wie steht es aber mit dem vermeintlichen tertiären Basencharakter des Berberins?

Als Beweise dafür könnten drei Umstände ins Feld geführt werden: 1. Die Zusammensetzung des Berberins als freie Base und in seinen Salzen; 2. das Verhalten gegen Jodalkyle und 3. die vermeintliche geringe Basicität.

Nehmen wir zunächst einmal an, das Berberin wäre eine quaternäre Base; alsdann müsste das freie Berberin, wenn dessen Salze nach dem Schema $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot X$, wobei X ein einwertiges Säureradikal zu bedeuten hätte, zusammengesetzt wären, durch die Formel $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot OH$ zum Ausdruck gelangen. Für die Möglichkeit dieser Formel sprechen die Angaben von Perkin¹), wonach die freie Base von der Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ auch bei dem Trocknen bei 100^0 noch $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser zurückhalten soll. Davon kann sehr wohl ein Molekül als Hydratwasser zur engeren Berberinformel gehören. Gegen die Formel $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot OH$ sprechen die Untersuchungen von Ch. F. Stubbe²) und H. Pommerehne³), welche beide Berberin von der Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ in den Händen gehabt und zum Teil auch analysiert haben. Beide haben derartig zusammengesetzes Berberin aus kohlensaurem oder doch kohlensäurehaltigem Berberin durch anhaltendes Trocknen im Wasserstoffstrome erhalten. Nach Stubbe war dasselbe dunkel rotbraun, nach Pommerehne fast schwarz gefärbt. Es kann daher sehr wohl möglich sein, dass durch

---

¹) Journ. of the Chemic. Soc. 1889, Febr.

²) Arch. d. Pharm. 1890, 617.

³) Arch. d. Pharm. 1895, 161.

diese energische Behandlung aus der Formel $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot OH$ Wasser ausgetreten ist[1]).

Kann somit dadurch die Formel $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot OH$ nicht für ausgeschlossen angesehen werden, so steht es nach dem Verhalten gegen Jodalkyle zu urteilen nicht anders.

Die ersten Angaben über Jodalkyladditionsprodukte des Berberins stammen von Henry[2]) und Bernheimer[3]), welche das Berberinäthyljodid resp. Methyljodid darstellten. Gegenteilige Beobachtungen stammen von Perrins und Jörgensen[4]), sowie von Perkin jr.[5]). Ohne auf andere Arbeiten, welche bald für, bald wider sprechen, eingehen zu wollen, sei nur der Arbeiten von H. Pommerehne[6]) gedacht. Derselbe hat gefunden, dass freies Berberin in der That mit Jodalkylen sich verbindet, dass aber bereits bei der Behandlung mit Chlorsilber letztere wieder abgespalten werden. Wenn man nun bedenkt, wie beständig sonst die Jodalkyladditionsprodukte tertiärer Basen sind, wird man sich dem Eindruck nicht entziehen können, dass die Art der Bindung beim Berberinjodalkyl eine andere sein muss. Berücksichtigt man ferner, dass das Berberin auch mit Chloroform, Aceton, Alkohol, Schwefelwasserstoff etc. gut charakterisierte Verbindungen bildet, so wird man sich leicht zu der Annahme entschliessen, dass obige Jodalkyladditionsprodukte ähnliche Verbindungen repräsentieren. Berberin-Chloroform und Berberinaceton sind aber nach $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot CHCl_3$ und $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot CH_3COCH_3$ zusammengesetzt. Wollte man sie daher von $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot OH$ ableiten, so müsste man einen Austritt von Wasser annehmen, die Verbindungen selbst für Salze oder doch salzartige Körper ansehen und ihnen die Formeln $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot CCl_3$ resp. $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot CH_2COCH_3$ etc. zuerteilen. Eine Stütze für eine derartige Annahme konnte das Verhalten des Berberins gegen Vierfach-Chlorkohlenstoff verschaffen. Lagen wirklich salzartige Verbindungen vor, so durfte Vierfach-Chlorkohlenstoff mit Berberin nicht reagieren, da ersterer kein Wasserstoffatom besitzt, welcher mit dem Hydroxyl des Berberins als Wasser austreten könnte. Ein in diesem Sinne angestellter Versuch scheint für meine Annahme entschieden zu haben. Als salzsaures Berberin mit konzentrierter Natronlauge (5 g Berberinchlorid, 100 g Wasser, 25 g Natronhydrat) und Vierfach-Chlorkohlenstoff längere Zeit geschüttelt wurde, nahm letzterer nur geringe Mengen auf. Die Lösung war gelb gefärbt, beim Verdunsten verblieb in geringen Mengen eine neutral reagierende, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche amorphe Masse, die mit Silbernitrat nicht reagierte. Ich vermute, dass Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte des Kohlenstofftetrachlorids, die wasserstoffhaltig sind, mit Berberin zusammengetreten sind. Eine definitive Entscheidung kann jetzt jedenfalls noch nicht getroffen werden.

---

[1]) Vergl. auch H. Pommerehne, Arch. 1895, 166.

[2]) Ann. 115, 139 [1858].

[3]) Ber. 16, II., 2685 [1883].

[4]) Ann. Suppl. 2, 183.

[5]) Chem. Zentralbl. 1889, I., 77.

[6]) Arch. d. Pharm. 1895, 165—173.

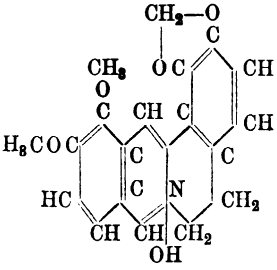
Die Bildung obiger salzartiger Verbindungen wäre aber nur erklärlich, wenn das Berberin eine starke Base wäre, wie man es von einer quaternären Base erwarten muss. Durchsuchen wir aber die Berberinlitteratur nach Angaben über die Alkalescenz des Berberins, so finden wir entweder nichts oder dass dasselbe neutral reagiere. Andererseits soll[1]) das freie Berberin aus der Luft mit Begierde Kohlensäure aufnehmen und in der That giebt das Berberin, wie H. Pommerehne[2]) nachgewiesen hat, ein gut charakterisiertes Bikarbonat und auch ein Cyanid. Sind das Eigenschaften einer schwachen Base? In der That ist auch das freie Berberin eine äusserst starke Base. Es färbt nicht nur Lackmuspapier grün (Mischfarbe von blau und gelb), es rötet auch Phenolphtalein intensiv, selbst wenn es in stark verdünnten Lösungen darauf einwirkt. Die Alkalescenz des Berberins ist so stark, dass beispielsweise saures Berberinsulfat mit einem Tropfen Barytwasser versetzt, Phenolphtalein rötet und dass erst beim Erwärmen die Rotfärbung wieder verschwindet (cfr. experimentellen Teil). Sobald aber genügend Barytwasser zugesetzt ist, um das saure Sulfat in das neutrale überzuführen, geht auch beim Kochen die Rotfärbung nicht mehr vorüber. Das Berberin muss also eine sehr starke Base sein. Und das Hydroberberin? Das Hydroberberin und Canadin sind so schwache Basen, dass ihre Salze mit Erfolg, Phenolphtalein als Indikator, zur Bestimmung der an sie gebundenen Säure mit $^{n}/_{10}$-Kalilauge titriert werden können[3]). Kann diese Verschiedenheit der Alkalescenz durch die verschiedene Bindungsweise der Kohlenstoffatome bedingt sein, wie sie durch die Perkinschen Formeln für das Berberin und Hydroberberin zum Ausdruck kommen? Ganz gewiss nicht! Wären beide Basen tertiär, so könnte in ihrer Alkalescenz unmöglich ein so grosser Unterschied herrschen. Es bleibt daher wohl nichts anderes übrig, als das Berberin für eine quaternäre Base anzusprechen. Auch die Thatsache, dass das Berberin aus seinen Salzen selbst durch starke Alkalien, wie Natronlauge, nicht abgeschieden wird, steht mit der Annahme des tertiären Basencharakters im Widerspruch und beweist die quaternäre Natur. Ich möchte daher dem freien Berberin unter Zugrundelegung der Perkinschen Arbeiten bis auf weiteres die Formel $C_{20}H_{18}NO_4 \cdot OH$ zuerteilen, welche auszudrücken wäre durch nachstehendes Formelbild:

---

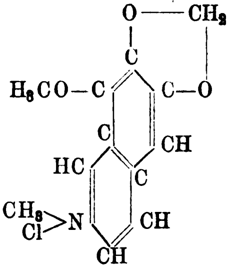
[1]) z. B. H. Schreiber, Dissertation 1888.

[2]) Arch. d. Pharm. 1895, 160 u. 161.

[3]) E. Schmidt, Arch. d. Pharm. 1894, 145.



Berberin.



Tarconinmethylchlorid.

Dasselbe trägt allen bisher beobachteten Oxydationsprodukten des Berberins Rechnung, es erklärt aber auch die stark basischen Eigenschaften des Berberins und seine optische Inaktivität, da ein asymmetrischer Kohlenstoffatom nicht darin enthalten ist. Auch die gelbe Farbe der Berberinverbindungen lässt sich mit dieser Formel wohl in Einklang bringen: Die Tarconinverbindungen, welche ganz ähnliche Konstitution besitzen und ebenfalls quaternäre Basen sind, sind gelb gefärbt.

Experimenteller Teil.

Ueberführung des Hydroberberins in d- und l-Canadin.

Zur Spaltung des Hydroberberins in seine beiden aktiven Komponenten wurde dasselbe zunächst in das salzsaure Salz verwandelt, welches sehr gut krystallisiert und in Wasser schwer löslich ist. Die Umsetzung mit dem d-o-bromkampfersulfonsauren Ammonium wurde in der Weise bewerkstelligt, dass auf 2 Mol. Hydroberberinchlorhydrat 1 Mol. letzteren Salzes zur Anwendung kam, damit nach Möglichkeit nur das Salz der Komponente entstände, welche das schwerlöslichste Salz lieferte.

Demgemäss wurden 9,2 g Hydroberberinchlorhydrat in 400 ccm Wasser in der Siedehitze aufgelöst. Wegen der stattfindenden Dissociation des Salzes, welche sich in der Abscheidung freien Hydroberberins zu erkennen giebt, wurde dann noch Alkohol bis zur völligen Lösung beigegeben (ca. 30—40 ccm) und darauf die heisse Auflösung von 4,0 g o-bromkampfersulfonsaurem Ammonium in Wasser hinzugefügt. Die beim Eingiessen entstehende Trübung der Flüssigkeit verschwindet beim Umschwenken. Innerhalb weniger Sekunden aber beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der aus bromkampfersulfonsaurem d-Canadin und Hydroberberin besteht. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 1 bis 2 Minuten im Kochen erhalten und dann sofort der Niederschlag abgesogen. Im Filtrat schieden sich beim Erkalten nur noch kleine Mengen der genannten Salze aus. Die vereinigten Salzmengen wurden in Wasser suspendiert, mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit einem Chloroform-Aethergemisch (schwerer als Wasser) ausgeschüttelt. Wie eine Prüfung im Halbschattenapparat lehrte, enthielt diese Lösung rechtsdrehendes Alkaloid. Die von dem ausgeschiedenen Salz abfiltrierte Mutterlauge, welche ausser Chlorammonium im wesentlichen nur salzsaure Alkaloide enthielt, wurde in der gleichen Weise behandelt. Die Chloroform-Aetherlösung drehte links. Das o-bromkampfersulfonsaure Salz der rechtsdrehenden Base ist also demnach schwerer löslich, als das der linksdrehenden. Zur Isolierung der Basen, welche sich bei der d- und l-Form vollständig gleich gestaltete, wurden alsdann die Chloroform-Aetherlösungen bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, mit absolutem Alkohol versetzt und zur Entfernung der letzten Anteile von Chloroform auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich wohlausgebildete, derbe Krystalle aus, welche bei 166—167° schmolzen, inaktiv waren und daher aus unverändertem Hydroberberin bestanden. Die abgesogene Mutterlauge, welche aus einer übersättigten Lösung der aktiven Base bestand, schied infolge der beim Absaugen eintretenden Erschütterungen lange, feine Nadeln aus, die bei etwa 132° schmolzen. Durch Eindunsten der Mutterlaugen konnten weitere Mengen der Alkaloide gewonnen werden. Zur Reinigung wurden die stark gelb gefärbten Krystallisationen mehrerer Darstellungen in schwefelsaure Salze übergeführt, filtriert, mit Ammoniak alkalisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des letzteren verbleibende Krystallmasse wurde dann in heissem Alkohol gelöst und mit soviel heissem Wasser versetzt, dass eben eine Trübung bestehen blieb. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei fast farbloser, schwachglänzender Nadeln, die in üblicher Weise gesammelt wurden.

Die physikalischen Eigenschaften der beiden Komponenten.

Das naturelle Canadin schmilzt bei 132—133° und dreht den polarisierten Lichtstrahl stark nach links. Das spezifische Drehungsvermögen war jedoch bisher nicht bekannt. An dem in Besitz von Herrn Geheimrat E. Schmidt befindlichen, von den früheren Untersuchungen (l. c.) herstammenden Canadin, welches in prachtvollen, über einen Centimeter langen Nadeln vorlag, wurde daher das spezifische

Drehungsvermögen zum Zwecke des Vergleiches bestimmt und zu $[\alpha]_D^{20} = -298{,}05^0$ ermittelt. Als Lösungsmittel wurde Chloroform angewandt.

0,2517 g wurden zu 24,9446 ccm mit Chloroform aufgefüllt. Die Ablenkung im 2 dm-Rohr betrug im Mittel von 9 Ablesungen 6° 1'. Folglich

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\ \alpha}{l.\ c.} = \frac{601{,}67 \cdot 24{,}9446}{2 \cdot 25{,}17} = -298{,}05^0.$$

Die durch Spaltung des Hydroberberins erhaltene linksdrehende Base, welche in feinen weissen Nadeln krystallisiert war, schmolz ebenfalls bei 132—133°. Ihr spezifisches Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D^{20} = -298{,}2^0$ ermittelt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen.

0,2520 g zu 24,9446 ccm mit Chloroform aufgefüllt, lenkten im 2 dm-Rohr im Mittel von 8 Ablesungen um 6° 1,5' nach links ab. Folglich $[\alpha]_D^{20} = \frac{602{,}5 \cdot 24{,}9446}{2 \cdot 25{,}20} = -298{,}2^0$.

Die Uebereinstimmung mit dem naturellen Canadin ist also eine vollständige.

Die rechtsdrehende Base konnte erst nach wiederholtem Umkrystallisieren, wobei $[\alpha]_D^{20}$ von + 280° auf + 293,3° und endlich auf + 297,43° stieg, rein erhalten worden. Das Drehungsvermögen entsprach also ganz dem des naturellen Canadins, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Auch die äusseren Eigenschaften waren genau dieselben, wie beim naturellen Alkaloid. Nur im Schmelzpunkt bestand, wie bereits im theoretischen Teil mitgeteilt wurde, eine erhebliche Differenz, indem derselbe zu 139—140° gefunden wurde. Es sei jedoch nochmals hervorgehoben, dass weniger reine Präparate, wie sie bei den verschiedenen Darstellungen erhalten wurden und welche noch Hydroberberin enthielten, bei zwei Bestimmungen bei 132—133°, wenn auch nicht ganz klar, geschmolzen waren. Der Grund für diese Anomalie ist noch nicht aufgefunden worden. Mit Berücksichtigung der Thatsache aber, dass das spezifische Drehungsvermögen ein durchaus normales ist, kann auf eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung kaum geschlossen werden.

0,2537 g mit Chloroform zu 24,9446 ccm aufgelöst, lenkten im 2 d-Rohr den polarisierten Lichtstrahl im Mittel von 8 Ablesungen um 6° 3' nach rechts ab. Folglich $[\alpha]_D^{20} = \frac{605 \cdot 24{,}9446}{2 \cdot 25{,}37} = +297{,}43^0$.

Zur weiteren Identifizierung wurde das d-Canadin in das Sulfat verwandelt und dessen Krystallform mit der des naturellen Canadinsulfats, welche sehr charakteristisch ist, verglichen. Sie sahen sich zum Verwechseln ähnlich.

Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, dass in vorstehend beschriebener Base die echte Antipode des naturellen l-Canadins vorliegt.

Versuche zur Erhöhung der Ausbeute.

Bei den verschiedenen Darstellungen der optisch aktiven Basen konnte aus dem Drehungsvermögen der erhaltenen Chloroform-Aetherlösungen und ihrer Konzentration darauf geschlossen werden, dass etwa 20—25 % des angewendeten Hydroberberins in seine Komponenten zerlegt worden waren. Um festzustellen ob durch eine Abänderung der Methode grössere Ausbeuten erzielt werden könnten, wurden noch nachstehende Versuche ausgeführt:

1. 2 g salzsaures Hydroberberin wurden in 100 ccm Wasser, unter Zusatz von 0,2 ccm Salzsäure von 14 % zur Vermeidung der Dissociation, durch Kochen gelöst und mit einer Auflösung von 0,9 g bromkampfersulfonsaurem Ammon (berechnet 0,873 g) auf einmal versetzt.

2. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde das bromkampfersulfonsaure Ammon tropfenweise aus einer Bürette unter Umrühren zugegeben. Die entstandenen Niederschläge wurden gesammelt, mit 100 ccm Wasser aufgeschwemmt, mit 10 ccm Ammoniak versetzt und dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden zu je 100 ccm mit Chloroform aufgefüllt und polarisiert. α_D betrug in beiden Fällen + 1,267°. Daraus berechnet sich nach der Formel $C = \frac{126{,}7}{298 \cdot 2}$ die Konzentration der Chloroformlösung zu 0,2126. Bei quantitativer Spaltung hätte eine Konzentration von 0,9028 g gefunden werden müssen, da 1 g Hydroberberinchlorhydrat 0,9028 g freier Base entspricht. Es waren daher 23,55 % zerlegt worden. Die Art und Weise, in welcher man die Lösung des bromkampfersulfonsauren Ammons zusetzt, ist also ohne Einfluss.

3. Bei sonst gleichen Bedingungen wurden zum Lösen des Hydroberberinchlorhydrats 200 ccm und

4. 50 ccm Wasser verwendet. Im letzteren Falle ist nur schwierig alles Salz in Lösung zu bringen.

Die erhaltene Chloroformausschüttelung lenkte den polarisierten Lichtstrahl um 1,167 resp. 1,367° nach rechts ab.

Daraus berechnet sich für 3. eine Spaltung von 21,69 % und für 4. eine solche von 25,4 %.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die Ausbeute an d- und l-Canadin um so besser ist, je konzentriertere Lösungen angewendet werden. Eine weitere Steigerung der Konzentration ist nicht möglich; folglich beträgt die Spaltung im besten Falle rund 25 % des angewendeten Hydroberberins.

Die Alkalescenz des Berberins.

Da die Alkalescenz des freien Berberins für die Beurteilung der Natur dieser Base von der grössten Bedeutung sein musste, wie ich im theoretischen Teile dieser Abhandlung auseinandergesetzt habe, habe ich einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt, die allerdings bisher nur einen orientierenden Wert besitzen können, immerhin aber schon beweisen, dass im Berberin eine äusserst starke Base vorliegt.

Ich benutzte zu diesen Versuchen das saure Berberinsulfat, dem die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4$ zukommt. Geführt von der Angabe, dass das freie Berberin neutral reagiere, hielt ich es doch für möglich, dass es im Moment seiner Abscheidung aus seinen Salzen alkalische Reaktion besässe und erst durch eine Umlagerung seine basischen Eigenschaften einbüsse. Zur Abscheidung des Berberins aus seinem Sulfat wurde titriertes Barytwasser verwendet, von dem 37,95 ccm 10 ccm $^n/_1$ Schwefelsäure äquivalent waren. Als Indikator diente Phenolphtalein.

Es stand zu erwarten, dass die Reaktion nach folgenden Gleichungen verlaufen werde:

I. $2\,C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = (C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2SO_4 + BaSO_4 + 2\,H_2O.$
II. $(C_{20}H_{17}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,C_{20}H_{17}NO_4 + BaSO_4 + 2\,H_2O.$

Es musste also, sofern dem Berberin alkalische Reaktion zukam, nach Zusatz von soviel Barytwasser, als die erste Gleichung verlangt, die Zugabe eines weiteren Tropfens Barytwasser den Farbenumschlag veranlassen.

Zur Anwendung gelangten jedesmal 0,2 g des gut krystallisierten sauren Sulfates. Zur Umwandlung desselben in neutrales Sulfat, also zur Realisierung der Gleichung I, waren 1,753 ccm Barytwasser erforderlich, zur Abscheidung des freien Berberins, also nach Gleichung II, 3,506 ccm.

Der Erfolg entsprach nicht ganz den Erwartungen; letztere wurden noch übertroffen. Denn als zu einer Auflösung von 0,2 g Bisulfat in etwa 30 ccm Wasser 1 Tropfen Barytwasser zugesetzt wurde, trat bereits eine intensive Rötung des Phenolphtaleins ein, die beim Umschwenken erst ganz allmählich verschwand, während gleichzeitig die Bildung von Baryumsulfat durch eine Trübung angezeigt wurde. Nach Zusatz von 0,1 ccm Barytwasser verschwand die Rötung erst beim Kochen; als endlich etwas mehr als die nach Gleichung I berechnete Menge Barytwasser zugegeben wurde, verschwand die rote Farbe auch beim Kochen nicht mehr. Das letztere ist ja nur natürlich, da eben das Berberin eine starke Base ist. Wie erklärt sich aber die erstere höchst auffällige Erscheinung? Wenn wir sonst zur Auflösung eines sauren Salzes sulfats, welche sehr charakteristisch ist, verglichen. Sie sahen sich zum Verwechseln ähnlich.

Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, dass in vorstehend beschriebener Base die echte Antipode des naturellen l-Canadins vorliegt.

Versuche zur Erhöhung der Ausbeute.

Bei den verschiedenen Darstellungen der optisch aktiven Basen konnte aus dem Drehungsvermögen der erhaltenen Chloroform-Aetherlösungen und ihrer Konzentration darauf geschlossen werden, dass etwa 20—25 % des angewendeten Hydroberberins in seine Komponenten zerlegt worden waren. Um festzustellen ob durch eine Abänderung der Methode grössere Ausbeuten erzielt werden könnten, wurden noch nachstehende Versuche ausgeführt:

1. 2 g salzsaures Hydroberberin wurden in 100 ccm Wasser, unter Zusatz von 0,2 ccm Salzsäure von 14 % zur Vermeidung der Dissociation, durch Kochen gelöst und mit einer Auflösung von 0,9 g bromkampfersulfonsaurem Ammon (berechnet 0,873 g) auf einmal versetzt.

2. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde das bromkampfersulfonsaure Ammon tropfenweise aus einer Bürette unter Umrühren zugegeben. Die entstandenen Niederschläge wurden gesammelt, mit 100 ccm Wasser aufgeschwemmt, mit 10 ccm Ammoniak versetzt und dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden zu je 100 ccm mit Chloroform aufgefüllt und polarisiert. α_D betrug in beiden Fällen $+1{,}267^\circ$. Daraus berechnet sich nach der Formel $C = \frac{126{,}7}{298 \cdot 2}$ die Konzentration der Chloroformlösung zu 0,2126. Bei quantitativer Spaltung hätte eine Konzentration von 0,9028 g gefunden werden müssen, da 1 g Hydroberberinchlorhydrat 0,9028 g freier Base entspricht. Es waren daher 23,55 % zerlegt worden. Die Art und Weise, in welcher man die Lösung des bromkampfersulfonsauren Ammons zusetzt, ist also ohne Einfluss.

3. Bei sonst gleichen Bedingungen wurden zum Lösen des Hydroberberinchlorhydrats 200 ccm und

4. 50 ccm Wasser verwendet. Im letzteren Falle ist nur schwierig alles Salz in Lösung zu bringen.

Die erhaltene Chloroformausschüttelung lenkte den polarisierten Lichtstrahl um 1,167 resp. 1,367° nach rechts ab.

Daraus berechnet sich für 3. eine Spaltung von 21,69 % und für 4. eine solche von 25,4 %.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die Ausbeute an d- und l-Canadin um so besser ist, je konzentriertere Lösungen angewendet werden. Eine weitere Steigerung der Konzentration ist nicht möglich; folglich beträgt die Spaltung im besten Falle rund 25 % des angewendeten Hydroberberins.

Die Alkalescenz des Berberins.

Da die Alkalescenz des freien Berberins für die Beurteilung der Natur dieser Base von der grössten Bedeutung sein musste, wie ich im theoretischen Teile dieser Abhandlung auseinandergesetzt habe, habe ich einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt, die allerdings bisher nur einen orientierenden Wert besitzen können, immerhin aber schon beweisen, dass im Berberin eine äusserst starke Base vorliegt.

Ich benutzte zu diesen Versuchen das saure Berberinsulfat, dem die Formel $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4$ zukommt. Geführt von der Angabe, dass das freie Berberin neutral reagiere, hielt ich es doch für möglich, dass es im Moment seiner Abscheidung aus seinen Salzen alkalische Reaktion besässe und erst durch eine Umlagerung seine basischen Eigenschaften einbüsse. Zur Abscheidung des Berberins aus seinem Sulfat wurde titriertes Barytwasser verwendet, von dem 37,95 ccm 10 ccm $^n/_1$ Schwefelsäure äquivalent waren. Als Indikator diente Phenolphtalein.

Es stand zu erwarten, dass die Reaktion nach folgenden Gleichungen verlaufen werde:

I. $2\,C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = (C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2SO_4 + BaSO_4 + 2\,H_2O.$

II. $(C_{20}H_{17}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,C_{20}H_{17}NO_4 + BaSO_4 + 2\,H_2O.$

Es musste also, sofern dem Berberin alkalische Reaktion zukam, nach Zusatz von soviel Barytwasser, als die erste Gleichung verlangt, die Zugabe eines weiteren Tropfens Barytwasser den Farbenumschlag veranlassen.

Zur Anwendung gelangten jedesmal 0,2 g des gut krystallisierten sauren Sulfates. Zur Umwandlung desselben in neutrales Sulfat, also zur Realisierung der Gleichung I, waren 1,753 ccm Barytwasser erforderlich, zur Abscheidung des freien Berberins, also nach Gleichung II, 3,506 ccm.

Der Erfolg entsprach nicht ganz den Erwartungen; letztere wurden noch übertroffen. Denn als zu einer Auflösung von 0,2 g Bisulfat in etwa 30 ccm Wasser 1 Tropfen Barytwasser zugesetzt wurde, trat bereits eine intensive Rötung des Phenolphtaleins ein, die beim Umschwenken erst ganz allmählich verschwand, während gleichzeitig die Bildung von Baryumsulfat durch eine Trübung angezeigt wurde. Nach Zusatz von 0,1 ccm Barytwasser verschwand die Rötung erst beim Kochen; als endlich etwas mehr als die nach Gleichung I berechnete Menge Barytwasser zugegeben wurde, verschwand die rote Farbe auch beim Kochen nicht mehr. Das letztere ist ja nur natürlich, da eben das Berberin eine starke Base ist. Wie erklärt sich aber die erstere höchst auffällige Erscheinung? Wenn wir sonst zur Auflösung eines sauren Salzes

Alkali zugeben, so geht das saure Salze in dem Maſse momentan in neutrales Salz über, als die Alkalizugabe erfolgt, und der Verbrauch der letzten Menge sauren Salzes wird sofort durch den Indikator angezeigt. Die hier beobachtete Erscheinung ist davon durchaus abweichend. Sie kann nur verglichen werden mit dem Verhalten der Salze der quaternären Ammoniumbasen, wie z. B. des Tetramethylammoniumjodids, das ja ebenfalls nur durch Silberoxyd in die freie Base übergeführt werden kann. Aber bei diesem Salze handelt es sich um einen neutralen Körper, während die Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4$ nach unseren Anschauungen als ein saures Salz angesehen werden muss. Wenn trotzdem die Titration nicht glatt verläuft, so habe ich dafür keine andere Erklärung, als dass ein Mol. Berberin ein Mol. Schwefelsäure in der Weise bindet, wie Tetramethylammoniumhydroxyd ein Mol. HJ, sowie, dass eine Dissociation des Salzes, wie sie z. B. das Kaliumbisulfat in Wasser erleidet, nicht stattfindet.

Weitere 0,2 g Berberinbisulfat wurden mit 3,506 ccm des titrierten Barytwassers versetzt und einige Zeit zur Abscheidung des gebildeten Baryumsulfats erwärmt. Nach erfolgter Filtration wurde langsam Blase für Blase Kohlensäure eingeleitet und kräftig dabei umgeschüttelt. Nachdem einige Zeit eingeleitet worden war, verschwand durch eine einzige Blase plötzlich die rote Phenolphtaleinfarbe und machte einer hellgelben Platz. Wurde nunmehr von neuem gekocht, so trat allmählich wieder Rotfärbung ein. Offenbar sind diese Erscheinungen dadurch zu erklären, dass sich beim Einleiten der Kohlensäure das neutral reagierende Bikarbonat bildet, welches beim Kochen in das alkalisch reagierende Monokarbonat übergeht — ein Verhalten, welches dem des Kaliumbikarbonats resp. Karbonats auffallend ähnlich ist. Die Daten, welche Schreiber, Stubbe und Pommerehne bei der Untersuchung von Berberinkarbonaten gefunden haben, werden dadurch leicht erklärlich.

Endlich habe ich freies Berberin aus Berberinaceton durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in eine Aufschwemmung von Berberinaceton in Wasser dargestellt. Im Destillat war Aceton in reichlicher Menge nachweisbar. Der Rückstand, der noch eine kleine Menge Berberinaceton unzersetzt enthielt, wurde filtriert. Das Filtrat war tief gelbbraun gefärbt und reagierte auf Phenolphtalein intensiv alkalisch[1]). Eine Verharzung hatte kaum stattgefunden; wenigstens gab ein Teil der Lösung auf Zusatz von Salpetersäure sofort einen reingelben krystallinischen Niederschlag, wie er für Berberinnitrat charakteristisch ist.

---

[1]) Zur Erzielung von Krystallen wurde die Lösung über Aetzkalk im Exsiccator eingedunstet. Merkwürdigerweise verschwand hierbei die alkalische Reaktion gegen Phenolphtalein vollständig.

Nach allen diesen Thatsachen ist man wohl berechtigt, das Berberin für eine starke und zwar quaternäre Base anzusehen, weswegen ich auch kein Bedenken trage, die im theoretischen Teile angegebene Konstitutionsformel als diejenige zu bezeichnen, welche allen Eigenschaften und Spaltungsprodukten des Berberins vollauf Rechnung trägt.

147. Ueber Tropinsäuren und die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ecgonin.

Von J. **Gadamer**.

(Eingegangen den 30. IX. 1901.)

In meiner vor einiger Zeit[1] in diesem Archiv veröffentlichten Arbeit, welche die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin zum Gegenstand hatte, habe ich bereits in einer Fussnote[2] mitgeteilt, dass es mir gelungen ist, die optisch inaktive Tropinsäure, welche bei der Oxydation des Tropins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach dem Verfahren von **Merling**[3] dargestellt worden war, in eine rechts- und eine linksdrehende Modifikation zu spalten. Ich hatte diese nunmehr von Erfolg gekrönten Versuche unternommen, weil ich mir sagte, dass von ihrem Ausfalle es abhängen würde, ob man würde feststellen können, welche optische Funktion den einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Tropin und Ecgonin zukommt.

Bekanntlich ist das Tropin und die daraus durch Oxydation gewonnene Tropinsäure[4] und Ecgoninsäure[5] optisch inaktiv, während das Ecgonin[6] in einer rechts- und einer linksdrehenden Modifikation vorkommt, die nicht optische Antipoden sind. Die daraus ebenfalls durch Oxydation gewonnenen Säuren, Tropinsäure und Ecgoninsäure, sind ebenfalls aktiv[7] und zwar entsteht aus d- und l-Ecgonin dieselbe

---

[1] Dieses Archiv 1901, 294.

[2] Ibidem S. 300.

[3] Annal. 216, 348 (1883).

[4] **Liebermann**, Berl. Ber. 24, 613 (1891).

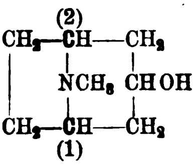
[5] **Willstätter**, Berl. Ber. 34, 519 ff. (1901).

[6] **Einhorn** und **Marquardt**, Berl. Ber. 23, 460 ff. etc. (1890).

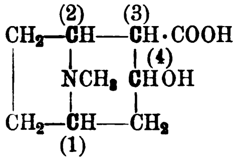
[7] **Liebermann**, Berl. Ber. 24, 612 (1891).

Tropin- und Ecgoninsäure (**Liebermann** l. c.). Das sind scheinbar Widersprüche; wir werden jedoch bald sehen, dass es in Wahrheit keine sind, vielmehr mit der Theorie in schönster Uebereinstimmung stehen und einen Einblick in die Funktion der einzelnen asymmetrischen Systeme gestatten.

Betrachten wir zunächst die Formeln des Tropins und Ecgonins, wie sie durch **Willstätter** festgestellt sind,

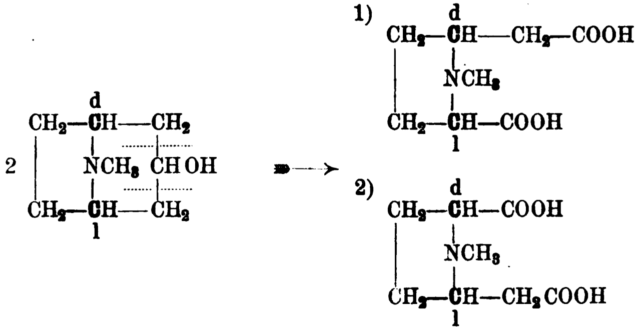


Tropin.



Ecgonin.

so bemerken wir, dass im Tropin zwei, im Ecgonin vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind. Trotzdem ist das Tropin selbst im Hyoscyamin bereits inaktiv[1]), sodass wir innere Kompensation der beiden vollständig gleichwertigen Systeme anzunehmen gezwungen sind. Es ist dabei gleichgiltig, welches der beiden Systeme rechts-, welches linksdrehend ist. Anders liegen die Verhältnisse beim Ecgonin. Dasselbe ist linksdrehend und müsste auch optisch aktiv sein, selbst wenn die beiden Systeme 3 und 4 nicht asymmetrisch wären und 1 und 2 einander entgegen wirkten, da in dieser Formel die Systeme 1 und 2 einander nicht gleichwertig sind. Ob das letztere der Fall ist oder nicht, lässt sich mit Hilfe der beiden Tropinsäuren feststellen. Die Bildung der inaktiven Tropinsäure aus Tropin muss nach dem Schema

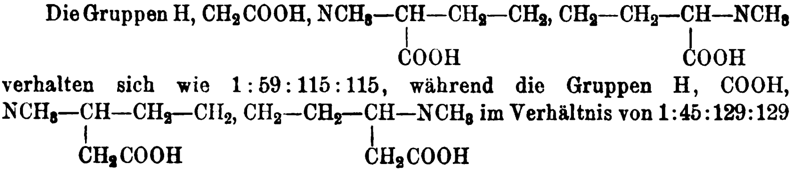


erfolgen. Diese inaktive Tropinsäure setzt sich also aus zwei Molekülen einander gleichwertiger, aber verschieden drehender Säuren zusammen. Jeder Teil für sich muss aktiv sein, da die im Tropin vorhandene

---

[1]) Siehe meine Abhandlung Arch. d. Pharm. 1901, 301 und 320.

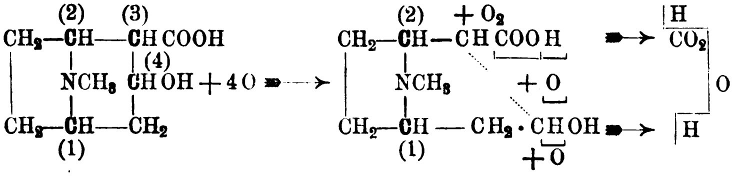
Symmetrie und Gleichwertigkeit der beiden fraglichen Kohlenstoffatome nunmehr aufgehoben ist. Welche Säure die rechtsdrehende und welche die linksdrehende ist, lässt sich ohne weiteres nicht entscheiden, da eine rechnerische Verwertung des Asymmetrieverhältnisses nicht sicher ist. Wollte man jedoch diesen an sich unsicheren Weg betreten, so müsste man in der Formel 1 die linksdrehende, in Formel 2 die rechtsdrehende Komponente erwarten, da in der Formel 1 das mit l bezeichnete Kohlenstoffatom, in der Formel 2 das mit d bezeichnete zweifellos das unsymmetrischere ist.



Die Gruppen H, CH_2COOH, $NCH_3—\underset{COOH}{CH}—CH_2—CH_2$, $CH_2—CH_2—\underset{COOH}{CH}—NCH_3$ verhalten sich wie 1 : 59 : 115 : 115, während die Gruppen H, COOH, $NCH_3—\underset{CH_2COOH}{CH}—CH_2—CH_2$, $CH_2—CH_2—\underset{CH_2COOH}{CH}—NCH_3$ im Verhältnis von 1:45:129:129 zu einander stehen.

Dass in diesem Falle wohl die Rechnung zur Wahrheit geführt hat, werden wir noch sehen.

Beim Ecgonin liegen die Verhältnisse weniger einfach. Zwar liegt auch hier die Annahme nahe, dass die beiden mit 1 und 2 bezeichneten asymmetrischen Systeme ebenfalls entgegengesetzt wirken werden, da bei Gleichrichtung ein ganz verzerrtes Formelbild entstehen würde, aber nachgewiesen ist es nicht. Denn die Thatsache, dass das daraus entstehende Tropinon inaktiv ist, kann, wie ich früher (l. c.) auseinandergesetzt habe, als strikter Beweis nicht angesehen werden. Andererseits beweist aber auch das Entstehen einer aktiven Tropinsäure aus Ecgonin nicht das Gegenteil, da beim Ecgonin die Aufspaltung des Piperidinringes unter dem Einfluss des nascierenden Sauerstoffes nur an einer Stelle stattfinden wird und zwar nach dem Schema (l. c., S. 300).



Nehmen wir daher an, dass 1 linksdrehend, 2 aber rechtsdrehend wäre, so müsste nach der bei der Tropin-Tropinsäure auseinandergesetzten Argumentation diese Ecgonin-Tropinsäure rechtsdrehend sein. Nun ist ja in der That die Ecgonin-Tropinsäure rechtsdrehend, sie würde es aber selbstverständlich auch sein, wenn System 1 ebenfalls rechtsdrehend wäre. Zwischen diesen beiden

Möglichkeiten konnte nur mit Hilfe der inaktiven Tropin-Tropinsäure entschieden werden. Liess sich die Tropin-Tropinsäure spalten und war eine der beiden Komponenten mit der Ecgonin-Tropinsäure identisch, so war für die erstere Möglichkeit entschieden, im anderen Falle für die zweite.

Die Spaltung der inaktiven Tropin-Tropinsäure ist mir jetzt mit Hilfe des Cinchoninsalzes gelungen; allerdings habe ich nur die linksdrehende Komponente in vollständiger Reinheit in den Händen gehabt; das ist ja aber für die Entscheidung der Frage vollständig belanglos, da einer Komponente vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -a$, eine solche von $[\alpha]_D = +a$ entsprechen muss. Die von mir isolierte linksdrehende Tropinsäure wies ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -15^0$ auf, während **Liebermann**[1]) für die von ihm dargestellten Ecgonin-Tropinsäuren $[\alpha]_D = +14{,}89$ bis 15,1 ermittelte. Demnach ist also auch im Ecgonin von den Systemen 1 und 2 das eine rechts-, das andere linksdrehend und es können nunmehr die beiden früher bekannten Säuren als r (racem) -Tropinsäure und d-Tropinsäure, die von mir isolierte als l-Tropinsäure mit vollstem Rechte bezeichnet werden. Zu den Eigenschaften der l-Tropinsäure wäre noch zu bemerken, dass sie bei 243° unter Zersetzung schmilzt und dass ihre Salze rechtsdrehend sind. **Liebermann** giebt für d-Tropinsäure den Schmelzpunkt zu 247—248° an. Ueber das Drehungsvermögen der Salze der d-Tropinsäure ist nichts bekannt. Von der allerdings nicht reinen d-Tropinsäure aus r-Tropinsäure kann ich jedoch mitteilen, dass ihre Salze (Ammoniumsalz) linksdrehend waren.

Nachdem so für Tropin und Ecgonin unzweifelhaft nachgewiesen ist, dass die Systeme 1 und 2 einander entgegengesetzt wirken, handelt es sich nunmehr noch darum, welches rechtsdrehend und welches linksdrehend ist. Die Berücksichtigung der 4 Asymmetriegruppen allein ist zur Beantwortung der Frage nicht ausreichend. Wohl aber glaube ich, dass es mit Hilfe der Ecgoninsäuren in Verbindung damit einwandsfrei gelingen wird.

Die Ecgoninsäure entsteht bei der Oxydation des Tropins oder Ecgonins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben Tropinsäure und zwar, wie **Liebermann**[2]) gezeigt hat, in wechselnden Mengenverhältnissen, indem grosse Mengen Tropinsäure wenig Ecgoninsäure veranlassen und umgekehrt. Obwohl es **Liebermann** nicht gelungen ist, die Tropinsäure in Ecgoninsäure überzuführen, erregt es danach doch den Anschein, als ob die Ecgoninsäure aus der Tropinsäure entstände. Leider war es mir bisher nicht möglich, Versuche in dieser Richtung anzustellen. Es ist ja wohl auch möglich, dass die Tropinsäure nur im Momente des Entstehens zu Ecgoninsäure weiteroxydiert wird.

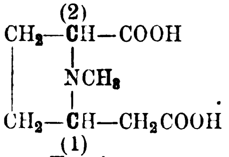
---

[1]) Berl. Ber. 24, 611 u. 612 (1891).

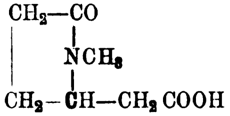
[2]) Berl. Ber. 24, 607 (1891).

Die Tropin-Ecgoninsäure ist entsprechend der r-Tropinsäure wiederum inaktiv, die Ecgonin-Ecgoninsäure hingegen aktiv und zwar **linksdrehend**, während die entsprechende Tropinsäure rechtsdrehend ist.

Die Konstitution der Ecgoninsäure steht nach **Willstätter**[1]) zu der der Tropinsäure in nächster Beziehung:



Tropinsäure.



Ecgoninsäure.

Danach ist die Ecgoninsäure eine N-Methylpyrrolidon-α-Essigsäure. Dass hierbei die r-Tropinsäure einer r-Ecgoninsäure entspricht, bedarf keiner besonderen Erläuterung. Die Ecgoninsäure aus Tropin ist daher inaktiv. Wesentlich interessanter ist die Thatsache, dass der d-Tropinsäure aus Ecgonin eine l-Ecgoninsäure entspricht. Prüfen wir die Formel der letzteren Säure genauer, so finden wir, dass sie nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und zwar dasselbe, welches wir schon früher als linksdrehendes System anzusehen geneigt waren. Es existiert kein Grund für die Annahme, dass durch Aboxydierung der Karboxylgruppe von System 2 das System 1 eine Aenderung des Drehungsvermögens nach der entgegengesetzten Richtung hätte erfahren sollen. Ich halte es daher für bewiesen, dass im Ecgonin das System 1 linksdrehend, das System 2 rechtsdrehend ist. Als eine nicht belanglose Stütze für diese Annahme erscheint mir die Thatsache, dass die d-Tropinsäure nur ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +15^0$ besitzt, während die l-Ecgoninsäure ein solches von $-43{,}2^0$ bis $-49{,}1^0$ aufweist (**Liebermann**[2]). Die grosse Differenz erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass in der d-Tropinsäure die Systeme 1 und 2 einander entgegenwirken, während in der l-Ecgoninsäure das System 1 zu seiner vollen Wirkung kommt, weil 2 zerstört worden ist.

Ich halte danach die optische Funktion der Systeme 1 und 2 im Ecgonin für erwiesen. Es bleibt nun noch die Besprechung der Systeme 3 und 4.

Bei diesen ist die Entscheidung ihrer optischen Funktion ungleich schwieriger und mit unseren jetzigen Kenntnissen nur zum Teil überhaupt möglich. Ich werde jedoch versuchen, den Weg zu weisen, auf dem man auch diese Aufgabe wird vollständig erfüllen können.

---

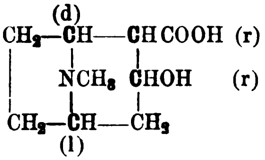
[1]) Berl. Ber. 34, 521 (1901).

[2]) Berl. Ber. 24, 612 (1891).

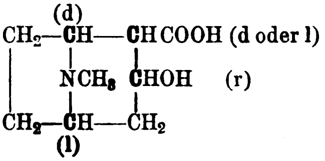
Für die Beurteilung der Verhältnisse ist von der grössten Bedeutung, die Thatsache, dass das l-Ecgonin unter der Einwirkung konzentrierter Alkalien in ein rechtsdrehendes Ecgonin übergeführt werden kann[1]). Da die aus dem d-Ecgonin durch Oxydation erhältlichen Tropin- und Ecgoninsäuren mit den aus l-Ecgonin darstellbaren identisch sind, geht daraus hervor, dass die inaktivierende Thätigkeit der konzentrierten Kalilauge sich nur auf die Systeme 3 und 4 oder auf eines von beiden erstreckt haben kann.

Es liegen also für das d-Ecgonin folgende Möglichkeiten vor:

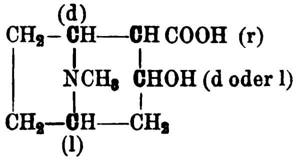
I.



II.

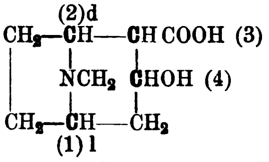


III.

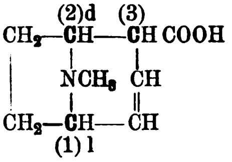


Eine gewisse Auswahl zwischen diesen Möglichkeiten bieten die Eigenschaften des Anhydroecgonins, welches aus l- und d-Ecgonin nach **Einhorn** und **Marquardt**[2]) in gleicher Weise erhalten wird. Die Identität der Anhydroecgonine wurde durch das Goldsalz (Schmp. 191 bis 192° und mikroskopische Untersuchung) dargethan.

Ueber das Verhalten des Anhydroecgonins aus d-Ecgonin in Lösung gegen den polarisierten Lichtstrahl habe ich allerdings eine Angabe nicht finden können. Sollte sich jedoch bestätigen, dass auch in dieser Beziehung vollständige Identität besteht, so muss die Formel III und I für d-Ecgonin ausscheiden, da, wie die Formel des Anhydroecgonins zeigt, das System 3 unverändert bleibt, während das



Ecgonin.



Anhydroecgonin.

---

[1]) **Einhorn** und **Marquardt**, Berl. Ber. 23, 468 und 981 (1890).

[2]) Berl. Ber. 23, 472 (1890).

System 4 überhaupt zerstört ist. Voraussetzung für diese Annahme ist, dass das System 3 bei der Darstellung des Anhydroecgonins aus l-Ecgonin nicht inaktiviert wird. Trifft diese Voraussetzung zu, so kann also bei der Bildung des d-Ecgonins aus l-Ecgonin, unter der Einwirkung von starker Kalilauge nur das System 4 inaktiviert worden sein, und wir müssen dann diesem notgedrungen linksdrehende Eigenschaften zuerkennen.

Aber selbst wenn wir annehmen wollten, dass bei der Bildung des Anhydroecgonins aus l-Ecgonin das System 3 inaktiviert worden wäre, so würden wir daraus doch nur schliessen können, dass auch dieses System linksdrehend sein müsste, keinesfalls aber, dass System 4 rechtsdrehend wäre. Es ist nach allem, was wir von natürlich vorkommenden Verbindungen mit mehr als einem asymmetrischen Kohlenstoffatome wissen, höchst unwahrscheinlich, dass System 4 rechtsdrehend wäre. Ebenso unwahrscheinlich aber ist es, dass 4 der Einwirkung der Kalilauge gegenüber resistent wäre, während 3 davon inaktiviert würde.

Es wird sich übrigens, wie ich hoffe, feststellen lassen, ob das System 3 im Anhydroegconin irgend welcher Provenienz optisch aktiv ist, oder nicht. Einhorn[1]) hat gezeigt, dass sich das Anhydroecgonin beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Tropidin umwandelt. Wenn diese Reaktion ohne Umlagerung vor sich geht, so muss dieses Tropidin im Gegensatz zu dem aus Tropin darstellbaren optisch aktiv sein. Aus der Grösse des spezifischen Drehungsvermögens und dem Vorzeichen desselben wird ein Rückschluss auf die Eigenschaften des Systems 3 im Anhydroecgonin, wohl möglich sein. Sollte aber das Tropidin aus Anhydroecgonin inaktiv sein, so würde zu versuchen sein, ob sich Tropidin aus Tropin in seine Komponenten spalten lässt. Nach der Formel zu urteilen, ist das mehr als wahrscheinlich.

Es liesse sich noch mancherlei anführen, was zur Erkennung der optischen Funktionen der Systeme 3 und 4 führen kann; doch glaube ich mich zunächst mit der Entwickelung dieses Programmes begnügen zu sollen, dessen Mitteilung nur erfolgt, um mir das Recht der Weiterbearbeitung für später zu wahren, da mich fürs erste andere Probleme beschäftigen.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung der r-Tropinsäure erfolgte nach dem bewährten Verfahren von **Merling** (l. c.), wobei aus 20 g Tropin rund 6 g Tropinsäure und etwas mehr als 1 g Ecgoninsäure gewonnen wurden. Die Tropinsäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren — Auflösen in wenig heissem Wasser und Zusatz von kochendem Alkohol bis zur bestehenbleibenden Trübung — in nur schwach gelblichen derben Krystallen erhalten.

---

[1]) Berl. Ber. 23, 1339.

Zur Spaltung wurden zunächst Verbindungen der Tropinsäure mit Brucin und Strychnin dargestellt; doch waren diese Salze für den beabsichtigten Zweck nicht zu gebrauchen.

Das Strychninsalz war in Wasser sehr leicht löslich, sodass eine Trennung der eventuell entstandenen d- und l-tropinsauren Salze unausführbar war. Beim Versuche das tropinsaure Strychnin aus Alkohol umzukrystallisieren, blieb ein Teil ungelöst, derselbe bestand aus reiner Tropinsäure, während aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten freies Strychnin auskrystallisierte. Das Salz war also dissociiert.

Das Brucinsalz war in Wasser noch leichter löslich; mit Hilfe von Alkohol und Aceton gelang es mir zwar ein krystallisiertes Salz zu erhalten, doch war die daraus abgeschiedene Tropinsäure wie das Ausgangsmaterial inaktiv.

Bessere Resultate wurden mit dem Cinchoninsalz erzielt. Zur Darstellung dieses Salzes wurden auf ein Molekül Tropinsäure zwei Moleküle fein zerriebenes Cinchonin angewendet. Danach berechnete Mengen wurden mit Wasser so lange gekocht, bis nichts mehr in Lösung ging und von dem überschüssigen Cinchonin alsdann abfiltriert. Die wässerige Lösung des Salzes, welche alkalisch reagierte, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Krystallisation in den Exsiccator gestellt. Zwar erstarrte hierbei allmählich die ganze Masse zu einem Krystallkuchen, an eine Trennung eventuell gebildeten l- und d-tropinsauren Cinchonins war aber nicht zu denken. Auch in Alkohol war das Salz äusserst leicht löslich, so dass daraus Einzelkrystalle nicht gewonnen werden konnten.

Folgendes Verfahren führte jedoch zum Ziele:

Das tropinsaure Cinchonin wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmählich heisses Aceton hinzugegeben. Bei einem gewissen Verhältnis der beiden Solventien beginnt bisweilen zunächst die Abscheidung einer harzigen Masse, die beim Rühren allmählich krystallinisch wird, bisweilen scheidet sich auch direkt ein feines, schweres Krystallmehl aus. Es wird alsdann noch reichlich heisses Aceton hinzugegeben, nach dem Erkalten das ausgeschiedene Salz gesammelt und mit alkoholhaltigem Aceton nachgewaschen.

Aus den ausgeschiedenen Krystallen, wie aus der eingedampften Acetonlösung wurde dann die Tropinsäure in gleicher Weise isoliert. Die wässerigen Lösungen wurden mit überschüssigem Ammoniak versetzt, von dem ausgeschiedenen Cinchonin abgesogen und mit Chloroform so oft ausgeschüttelt, bis letzteres nichts mehr aufnahm. Die von den Krystallen stammende Lösung drehte nach rechts, sie enthielt also l-Tropinsäure, die aus der Acetonlösung herrührende drehte hingegen links und enthielt d-Tropinsäure. Um die Tropinsäuren selbst zu gewinnen, wurden dann die ammoniakalischen Lösungen unter Zusatz überschüssigen Barytwassers eingedampft, bis sie nicht mehr nach Ammoniak rochen und dann von Baryt durch Schwefelsäure befreit. Das ist der schwierigste Teil der Aufgabe, da ein Ueberschuss vermieden werden muss, weil sonst die Tropinsäure, die ja doch auch basischen Charakter besitzt, stets schwefelsäurehaltig wird. Die freie Tropinsäure wird dann noch, wie oben angegeben, aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert.

Die aus der Acetonlösung gewonnene d-Tropinsäure, welche ev. mit der aus Ecgonin erhältlichen identisch sein musste, besass nur ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = + 6{,}86^0$.

1,0458 g mit Wasser zu 24,9446 ccm bei 20⁰ aufgefüllt, lenkten im 2,2 dm Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 38′ nach rechts ab.

Versuche durch wiederholte Behandlung des Cinchoninsalzes mit Alkohol und Aceton alle krystallisierbaren Bestandteile (l-tropinsaures Cinchonin) zu beseitigen waren von keinem Erfolge. Höher als auf $[\alpha]_D^{20} = + 7{,}4^0$ konnte das Drehungsvermögen nicht gebracht werden.

1,4127 g wurden in 10,5983 g Wasser aufgelöst, $\alpha_D = + 1{,}7^0$ bei $l = 1{,}886$, $d = 1{,}036$.

Die aus dem Krystallmehl dargestellte l-Tropinsäure war zunächst ebenfalls noch nicht rein, wenn sie auch stärker nach links drehte, als die vorige Säure nach rechts. $[\alpha]_D^{20}$ wurde zu $- 8{,}76^0$ gefunden.

Von neuem in das Cinchoninsalz verwandelt und aus Alkohol-Aceton krystallisiert stieg $[\alpha]_D$ auf $-12{,}42^0$.

1,452 g wurden in 10,8646 g Wasser aufgelöst. $\alpha_D = -1{,}517^0$ bei $d = 1{,}036$, $l = 1$ und $p = \frac{145{,}2}{12{,}3166}$. Daraus berechnet sich also $[\alpha]_D^{20} = -12{,}42^0$.

Dieser Wert kommt dem berechneten schon so nahe, dass an der Identität der Säure mit der Antipode der Ecgonin-Tropinsäure nicht mehr gezweifelt werden konnte. Sie wurde daher nochmals in das Cinchoninsalz übergeführt und noch dreimal aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert und so endlich rein erhalten, da das Drehungsvermögen nunmehr $[\alpha]_D^{20} = - 14{,}76^0$ bis $15{,}19^0$ betrug.

1. 0,507 g wurden mit Wasser zu 24,9446 ccm aufgelöst. α_D betrug im 2 dm-Rohr $-0{,}6^{0}$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = \frac{60 \cdot 24{,}9446}{2 \cdot 50{,}7} = -14{,}76^{0}$.

2. 0,8344 g mit Wasser zu 12,9084 g gelöst, zeigten im 2 dm-Rohr $\alpha_D = -2^{0}$. Daraus berechnet sich, da $d = 1{,}0184$, $[\alpha]_D^{20} = -15{,}19^{0}$.

Der Schmelzpunkt des aus Wasser in schönen derben Krystallen erhaltenen Präparates lag bei 243°.

Drehungsvermögen des l-tropinsauren Ammoniums.

Eine Auflösung der Säure in Ammoniak wurde über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,7707 g wurden mit Wasser zu 24,9446 ccm bei 20° aufgefüllt. α_D betrug im 2 dm-Rohr $+1^{0}\,1'$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = +16{,}46^{0}$.

Das Drehungsvermögen des Ammonsalzes besitzt daher nicht nur entgegengesetztes Vorzeichen, sondern ist auch stärker, als das der freien Säure.

Versuche zur Zerlegung der r-Ecgoninsäure sind zwar ebenfalls bereits angestellt worden, doch haben sie bisher noch keinen Erfolg gehabt, zumal die zur Verfügung stehende Menge sehr gering ist.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Ueber die Bestandteile der Kosoblüten.

Von Dr. phil. Arthur Lobeck aus Görlitz.

(Eingegangen den 1. X. 1901.)

Nachdem durch verschiedene im Leipziger pharmakologischen Institute ausgeführten Untersuchungen die Chemie der Körper der Filixsäuregruppe in wesentlichen Stücken gefördert worden war, erschien es wünschenswert, auch die allem Anschein nach nahe verwandten Kosobestandteile einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Hierbei waren einerseits die Darstellungsmethoden zu berücksichtigen, welche sich bei der Isolierung der Filixbestandteile als sehr brauchbar erwiesen hatten, andererseits aber besonders zu untersuchen, wie sich die reinen Kosostoffe bei der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub verhielten.

Ein besonderes Augenmerk war ferner auf die neueren Angaben von Daccomo und Malagnini[1]) zu richten, welche aus dem bisher und auch von Leichsenring[1]) noch als einheitlich angesehenen Kosin (Schmp. 148°) einen höher bei 160—161° schmelzenden Körper abtrennen und von diesem auch krystallisierte Benzoyl- und Acetylderivate gewinnen konnten.

---

[1]) Bulletino chimico-farmaceutico 1897, fasc. XX, 609.

Einem Vorschlage des Herrn Prof. R. Boehm folgend, habe ich die Untersuchung in den angedeuteten Richtungen unternommen.

Die Litteratur über Flores Koso ist in diesem Archiv wiederholt so ausführlich berücksichtigt worden, dass ich auf eine erneute Behandlung derselben hier verzichten und sofort mit der Mitteilung meiner eigenen Resultate beginnen kann.

I. Kosin.

Das mir zur Verfügung stehende Merck'sche Handelspräparat bestand aus zitronengelben Nadeln vom Schmelzpunkte 142. Nach Leichsenring's Vorgang krystallisierte ich es mehrmals aus heissem Alkohol um, bis es konstant bei 148° schmolz. Bezüglich seiner Eigenschaften und Reaktionen habe ich den Angaben Leichsenring's nichts hinzuzufügen.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich Werte, welche gut auf die von Leichsenring berechnete Formel $C_{23}H_{30}O_7$ stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

1. 0,1860 g gaben 0,4501 CO_2 und 0,1205 H_2O.
2. 0,1425 „ „ 0,3440 „ „ 0,0914 „
3. 0,1633 „ „ 0,3950 „ „ 0,1037 „

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{23}H_{30}O_7$:	1.	2.	3.	Mittel
C 66,03	66,02	65,89	65,95	65,92
H 7,10	7,21	7,16	7,05	7,14.

Wie bereits erwähnt, waren Daccomo und Malagnini auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Resultate gelangt, dass das Kosin kein einheitlicher Körper sei. Es war für mich von Wichtigkeit, diese Angaben nachzuprüfen.

In der That gelang es mir auch, durch oft wiederholtes Umkrystallisieren des bei 148° schmelzenden Kosins aus absolutem Alkohol schliesslich einen Körper zu erhalten, welcher den Schmp. 160° besass. Letzterer veränderte sich dann auch nach mehrfachem weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Dieser Körper ist jedenfalls mit dem von den beiden italienischen Autoren erhaltenen identisch, da auch diese den Schmp. 160—161° angeben.

Aus den Mutterlaugen schieden sich beim Einengen immer wieder beträchtliche Mengen von Krystallen aus, welche auf dieselbe Weise behandelt werden mussten, bis schliesslich aus den allerletzten, schon dunkelgelb bis rot gefärbten, etwas konzentrierten Mutterlaugen harte dunkelgelbe Prismen auskrystallisierten. Letztere besassen nach mehrfacher Reinigung durch Umkrystallisieren den Schmp. 120—121°. Dass die ganze Operation äusserst zeitraubend und auch verlustreich war, liegt auf der Hand, doch verliefen alle Versuche, auf anderen Wegen schneller zum Ziele zu kommen, ergebnislos. Dem bei 160° schmelzenden Anteil des Handelspräparates möchte ich den Namen α-Kosin beilegen, während ich für den niedrig schmelzenden die Bezeichnung β-Kosin vorschlage. Die Menge des letzteren ist gering. Ich erhielt aus dem Handelspräparat nur 4 %. Hierdurch, sowie auch durch den Umstand, dass zur Auffindung des β-Kosins eine äusserst langwierige Operation nötig ist, wird es erklärlich, dass dasselbe bisher von allen Autoren, ausser den beiden genannten, übersehen worden ist.

---

[1]) Dieses Archiv **232**, 50.

Noch andere Körper zu isolieren gelang mir nicht. Die Mutterlaugen vom β-Kosin waren schliesslich dunkelrot gefärbt und schieden keine Krystalle mehr ab.

1. α-Kosin (Schmp. 160°).

Das α-Kosin vom Schmp. 160° bestand aus prachtvoll ausgebildeten, langen, zitronengelben Nadeln, welche die gleichen Reaktionen wie Kosin zeigten. Die einzige Ausnahme in dieser Beziehung bestand darin, dass eine Lösung des α-Kosin in absolutem Aether auf Zusatz von metallischem Natrium Wasserstoff entwickelte. Dies deckt sich mit einer auch von Daccomo-Malagnini gemachten Beobachtung.

Ein Froschversuch zeigte, dass auch dieses α-Kosin unwirksam ist, wie es früher schon von Leichsenring für das bei 148° schmelzende Präparat festgestellt worden war.

Zunächst führte ich einige Verbrennungen mit Bleichromat aus. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmen am besten auf die Leichsenring'sche Formel, nähern sich aber auch den Werten, welche sich für die von Daccomo-Malagnini aufgestellte Formel berechnen.

1. 0,1574 g gaben 0,3799 CO_2 und 0,0976 H_2O.
2. 0,1394 „ „ 0,3374 „ „ 0,0879 „
3. 0,1730 „ „ 0,4173 „ „ 0,1120 „

Berechnet für			Gefunden:		
$C_{23}H_{30}O_7$ (L.):	$C_{22}H_{26}O_7$:	1.	2.	3.	Mittel
C 66,03	65,67	65,82	65,99	65,78	65,86
H 7,10	6,47	6,87	7,03	7,17	7,02.

Mehrere der zur Filixsäuregruppe gehörigen Körper, mit denen das Kosin, wie später noch genauer zu zeigen sein wird, eine grosse

Aehnlichkeit besitzt, enthalten in ihren Molekülen Methyläthergruppen. Es war daher von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass auch am Aufbau des Kosinmoleküls Methoxylgruppen teilnehmen. Die Annahme hat sich bestätigt.

Ich führte die Methoxylbestimmungen nach der von Gregor modifizierten Zeisel'schen Methode aus[1]. Zu jeder Titration wurden immer 50 ccm, also der $^1/_5$ Teil des Filtrats vom Jodsilber verwandt. Die hierdurch nötig gemachte Multiplikation mit 5 ist bei den folgenden Angaben bereits ausgeführt.

1. 0,1518 g α-Kosin.
    a) Verbraucht 1,35 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung, entsprechend 0,1586 AgJ oder 0,02095 g OCH_3.
    b) Verbraucht 1,4 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung, entsprechend 0,1645 AgJ oder 0,0217 g OCH_3.
2. 0,1647 g α-Kosin.
    a) Verbraucht 1,52 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung, entsprechend 0,1783 AgJ oder 0,02355 OCH_3.
    b) Verbraucht 1,5 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung, entsprechend 0,17625 AgJ oder 0,02327 OCH_3.
    c) Verbraucht 1,52 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung, entsprechend 0,1783 AgJ oder 0,02355 OCH_3.

	Berechnet für		Gefunden:					
	$[C_{22}H_{27}(OCH_3)O_6]$:	$[C_{21}H_{24}(OCH_3)_2O_5]$:	1a	1b	2a	2b	2c	Mittel
OCH_3	7,41	14,82	13,80	14,32	14,29	14,13	14,29	14,17.

Im α-Kosinmolekül sind demnach zwei Methoxylgruppen enthalten.

Tribenzoyl-α-Kosin.

Daccomo und Malagnini hatten, wie oben erwähnt, Acetyl- und Benzoylderivate des α-Kosins dargestellt, nach deren Zusammensetzung drei Hydroxylgruppen im α-Kosin anzunehmen sind. Ich kann auch in diesem Punkte, soweit es sich um das Benzoylprodukt handelt, die Angaben der italienischen Forscher bestätigen.

3,0 g α-Kosin wurden in 30 ccm 10%iger Kalilauge gelöst und die Lösung solange mit 3,0 g Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem vollständig verschwunden war. Hierbei fiel aus der braungelb gefärbten Flüssigkeit ein weisslich gelber, zu Klumpen zusammenballender, schmieriger Körper aus. Diesen behandelte ich im Kölbchen, später in einem Porzellanmörser solange mit Natriumkarbonatlösung, bis er hart geworden war und sich leicht zerreiben liess. Hierauf brachte ich ihn aufs Filter und wusch solange mit verdünnter (etwa 5%iger) Natronlauge aus, bis das Filtrat auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr getrübt wurde, bis also alles Natriumbenzoat verschwunden war.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1898, pag. 116.

Das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigte Reaktionsprodukt bestand aus weissen mikroskopisch kleinen oktraedrischen Prismen, welche bei ungefähr 160° zusammensinterten, um dann bei 174—175° zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit zu schmelzen, welche nach dem Erkalten nicht wieder krystallinisch erstarrte; die Krystalle waren vollständig geruchlos. Sie lösten sich leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Alkalikarbonaten und Ammoniak. Eisenchlorid rief in der alkoholischen Lösung weder eine Färbung noch eine Fällung hervor.

Als ich die alkalischen Mutterlaugen von dem beschriebenen schmierigen Körper mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion abstumpfte, fiel aus ihnen noch eine beträchtliche Menge (30%) unveränderten α-Kosins vom Schmp. 160° aus. Um nun eine bessere Ausbeute zu erzielen, gleichzeitig auch um zu untersuchen, ob vielleicht noch andere Benzoylprodukte entständen, stellte ich einen zweiten Versuch mit 4,0 g α-Kosin und 4,4 g Benzoylchlorid ganz in der beschriebenen Weise an. Hier nun goss ich aber die Mutterlauge von dem schmierigen Körper ab und schüttelte sie wieder mit Benzoylchlorid. Dabei fiel eine neue Menge des Benzoylderivates aus. Diese Operation wiederholte ich, indem ich dabei immer für einen Ueberschuss an Kalilauge sorgte, solange, bis auf erneuten Zusatz von Benzoylchlorid nichts mehr ausfiel. Beim Abstumpfen der letzten Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion schied sich dann kein unverändertes α-Kosin mehr aus.

Die einzelnen bei der fraktionierten Benzoylierung erhaltenen Produkte reinigte ich gesondert, konnte jedoch feststellen, dass sie alle identisch waren, da sie den gleichen Schmp., 174—175°, besassen.

Auf die zuletzt beschriebene Art der Benzoylierung erhielt ich aus 4,0 g α-Kosin 7,2 g Benzoylprodukt, erzielte also eine sehr zufriedenstellende Ausbeute.

Daccomo und Malagnini haben gefunden, dass das von ihnen hergestellte Benzoylprodukt ein Tribenzoylkosin war. Da sie jedoch weder den Schmelzpunkt angeben, noch andere Eigenschaften mitteilen, welche als Anhaltspunkte für einen Vergleich zwischen ihrem Benzoylprodukt und dem meinigen hätten dienen können, so war ich ausschliesslich auf die Resultate der Elementaranalysen angewiesen.

Diese stimmten in der That auf ein Tribenzoyl-α-Kosin wie die nebenstehenden Zahlen zeigen.

1. 0,1266 g gaben 0,3340 CO_2 und 0,0625 H_2O.
2. 0,1376 „ „ 0,3638 „ „ 0,0697 „

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{23}H_{27}(C_7H_6O)_3O_6$: (Leichsenring)	$C_{22}H_{23}(C_7H_6O)_3O_7$: (Daccomo-Malagnini)	1.	2.	Mittel
C	72,07	72,27	71,96	72,17	72,07
H	6,14	5,32	5,48	5,59	5,54.

Wie man sieht, stimmt der gefundene Kohlenstoffgehalt auf beide Formeln, der für den Wasserstoff ermittelte Wert dagegen besser auf die letztere Formel.

Mit dem Benzoylprodukt führte ich ausserdem noch eine Methoxylbestimmung aus, um eine weitere Bestätigung dafür zu erhalten, dass wirklich Tribenzoylkosin vorlag.

Bei dieser Bestimmung verfuhr ich nun nach der ursprünglichen Zeisel'schen Methode, indem ich das entstandene Jodsilber nach dem Auswaschen, Trocknen usw. direkt zur Wägung brachte.

Hierbei ergaben 0,1619 g Benzoylprodukt 0,1109 g Jodsilber, entsprechend 0,01464 g Methoxyl.

	Berechnet für:		
	$C_{23}H_{27}(C_7H_6O)_3O_7$: (Leichsenring)	$C_{22}H_{23}(C_7H_6O)_3O_7$: (Daccomo-Malagnini)	Gefunden:
OCH_3	8,46	8,64	9,04.

2. β-Kosin (Schmp. 120°).

Ich wende mich nun zu dem zweiten aus dem Handelskosin isolierten Körper, für welchen ich den Namen β-Kosin vorgeschlagen habe.

Dasselbe krystallisiert nicht in Nadeln, sondern in intensiv gelb gefärbten Prismen. In seinem Verhalten gegen Reagentien habe ich nichts von den Reaktionen des α-Kosins Abweichendes gefunden. Erwähnt sei, dass sich das β-Kosin leichter in Alkohol löst als das α-Kosin.

Die auf den ersten Blick etwas auffällige Thatsache, dass das Kosin, bevor es in seine Bestandteile zerlegt worden war, bei den Elementaranalysen doch immer übereinstimmende Resultate ergab, sodass man nicht vermuten konnte, dass es ein Gemisch zweier verschiedener Körper sei, findet ihre Erklärung dadurch, dass beide Körper von gleicher Zusammensetzung sind.

1. 0,1479 g gaben 0,3589 CO_2 und 0,0917 H_2O.
2. 0,1678 „ „ 0,4069 „ „ 0,1036 „

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{23}H_{30}O_7$:	1.	2.	Mittel
C	66,03	66,17	66,09	66,13
H	7,10	6,89	6,95	6,92.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den für das α-Kosin festgestellten eine genügende.

Ausser seiner prozentischen Zusammensetzung hat das β-Kosin mit dem α-Kosin noch das Vorhandensein zweier Methoxylgruppen im Molekül gemeinsam.

Es lieferten 0,1578 g β-Kosin 0,1710 g Jodsilber, entsprechend 14,54 % Methoxyl, während sich nach der Formel $C_{23}H_{30}O_7$ 14,82 % berechnen.

Aus den wenigen Angaben, welche ich über das β-Kosin machen kann, ist es natürlich nicht möglich, irgend welche Vermutung darüber auszusprechen, in welchem Verhältnis es zum α-Kosin steht.

Erwähnenswert ist noch, dass, wie verschiedene Froschversuche zeigten, auch das β-Kosin völlig wirkungslos ist.

3. Spaltungsversuche mit α-Kosin.

Aus Kosin wird, wie schon Flückiger und Buri[1]) beobachteten, ebenso wie aus Filixsäure bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Buttersäure gebildet. R. Boehm[2]) hat dann im Anschluss an seine Untersuchungen über die Filixkörper gefunden, dass sowohl bei der Säure- als auch bei der Alkalispaltung des Kosins ausser Buttersäure analog wie aus den Stoffen der Filixsäuregruppe Phenole der Phloroglucinreihe entstehen. Ich hatte die Aufgabe, diesen Gegenstand näher zu verfolgen.

a) Spaltung des α-Kosins mit Natronlauge und Zinkstaub.

Hierbei verfuhr ich genau nach der von R. Boehm[3]) beschriebenen Methode: 15,0 g Kosin vom Schmp. 160° wurden in 75 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und die Lösung 30 Stunden lang mit 30,0 g Zinkstaub auf dem Wasserbade digeriert. Aus dem in verdünnter Schwefelsäure aufgefangenen Filtrat vom Zinkstaub schied sich ein rotgelber Harzkuchen ab. Von diesem filtrierte ich ab, machte das Filtrat mittelst Soda alkalisch und schüttelte es wiederholt mit Aether aus.

Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb nur etwa ein Gramm eines schmierigen rotgelben Rückstandes. Denselben kochte ich solange mit Benzol aus, bis sich nichts mehr darin löste, liess das Benzol an der Luft verdunsten und digerierte den Rückstand mit Wasser und Tierkohle. Aus dem wässerigen Filtrat schieden sich bald zu Sternen vereinigte rechtwinkelige Prismen aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren im lufttrockenen Zustande den Schmp. 91° besassen.

---

[1]) Dieses Archiv 1874, 193.

[2]) Nichtpublizierte Versuche.

[3]) Annal. d. Chem. 302, 173.

Die wässerige Lösung dieser Krystalle zeigte folgende Reaktionen.

Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wurde intensiv blutrot gefärbt.

Eisenchlorid rief in der Lösung eine schön indigoblaue Färbung hervor, welche jedoch rasch abblasste.

Sehr charakteristisch war die Reaktion mit Chlorkalklösung. Jedesmal beim Einfallen eines Tropfens dieses Reagens entstand eine intensiv kirschrote Färbung, welche schnell in Gelb überging.

Bei der Weselsky'schen Reaktion entstand ein reichlicher purpurroter Niederschlag.

Alle diese Reaktionen, besonders die charakteristische mit Chlorkalk, konnten in Gemeinschaft mit dem Schmelzpunkt keinen Zweifel darüber lassen, dass der vorliegende Körper Methylphloroglucinmonomethyläther war und zwar derselbe, welchen R. Boehm als Spaltungsprodukt des Aspidins erhalten und beschrieben hat[1]).

Leider war es wegen der geringen Menge, welche ich von diesem Körper erhalten hatte, nicht möglich, Verbrennungen und Methoxylbestimmungen damit auszuführen.

Ausser diesem Aether noch andere Phloroglucinderivate aufzufinden, gelang mir nicht.

Den Harzkuchen, welcher sich nach dem Einfiltrieren des Reaktionsgemisches in verdünnte Schwefelsäure auf der Flüssigkeit ausgeschieden hatte, löste ich in der hinreichenden Menge heissen Alkohols. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich alsbald in reichlicher Menge rotgelbe Nadeln aus, welche sich nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmp. 160° als unzersetztes α-Kosin auswiesen. Ihre Menge betrug 12,5 g. Es waren also von den angewendeten 15,0 g höchstens 2,0 g in Reaktion getreten.

Aus den Mutterlaugen dieser Krystalle war weiter nichts zu erhalten als dunkelrote Schmieren. Insbesondere fahndete ich hierbei vergebens auf Filicinsäure oder einen ihr verwandten Körper.

Das α-Kosin zeigt also insofern ein von den Körpern der Filixsäuregruppe abweichendes Verhalten, als es durch Zinkstaub und Natronlauge nur wenig angegriffen wird und hierbei keine Filicinsäure liefert.

b) Spaltung des α-Kosins durch konzentrierte Schwefelsäure.

Dieses Verfahren ermöglichte es mir, für die Analyse ausreichende Mengen von Methylphloroglucinmonomethyläther aus α-Kosin zu gewinnen.

---

[1]) Annal. d. Chem. 302, pag. 187.

Kosin löst sich bekanntlich in konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte mit gelber Farbe; beim Erwärmen geht letztere in Rot über und tritt Buttersäuregeruch auf. Giesst man nun in viel Wasser, so scheidet sich ein ziegelrotes Pulver ab; die davon abfiltrierte hellgelbe Flüssigkeit giebt intensive Spanreaktion; aus ihr kann, nachdem man sie mit Soda bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt hat, durch Ausschütteln mit Aether der erwähnte Phenoläther isoliert werden. Ich habe gefunden, dass die Rohausbeute daran sich am günstigsten gestaltet (14,12 % des Ausgangsmaterials), wenn man das in ca. 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöste Kosin 10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und dann in Wasser giesst.

Aus dem Aetherdestillationsrückstand wurde in der bereits oben angegebenen Weise Methylphloroglucinmonomethyläther im reinen Zustande erhalten.

Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle war 81°; nach dem Entwässern über Schwefelsäure 118°.

1. 0,0348 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0078 g H_2O.
2. 0,0353 „ „ „ „ „ 0,0036 „ „

Berechnet für		Gefunden:		
$C_8H_{10}O_3 + H_2O$:		1.	2.	Mittel
H_2O	10,41	10,42	10,19	10,30.

3. 0,1342 g (wasserfrei) gaben 0,3062 CO_2 und 0,0797 H_2O.
4. 0,1673 „ „ „ 0,3824 „ „ 0,0992 „

Berechnet für		Gefunden:		
$C_8H_{10}O_3$:		1.	2.	Mittel
C	62,34	62,23	62,34	62,29
H	6,49	6,63	6,58	6,61.

Es ist sonach erwiesen, dass α-Kosin ausser Buttersäure den Komplex des Methylphloroglucinmonomethyläthers einschliesst. Anderweitige Spaltungsprodukte konnten bis jetzt nicht isoliert werden.

II. Untersuchung der aus den Flores Koso isolierten Körper.

Nachdem durch die Untersuchungen Leichsenrings im Protokosin und Kosotoxin zwei neue Bestandteile der Flores Koso aufgefunden worden waren, erschien es wünschenswert, den Gegenstand weiter zu verfolgen, einerseits um festzustellen, ob die genannten Stoffe konstant in der Droge vorkommen, andererseits um zu versuchen, ob die ziemlich umständliche und zeitraubende Methode Leichsenrings zur Isolierung des Protokosins und Kosotoxins nicht durch eine kürzere und einfachere zu ersetzen sei.

Da nun R. **Boehm** in der Magnesiamethode ein bequemes und zweckmässiges Verfahren gefunden hatte, um das offizinelle Filixextrakt in seine Bestandteile zu zerlegen, lag es nahe, dieselbe Methode auch auf das ätherische Kosoextrakt anzuwenden, in welchem, wie **Leichsenring** schon gezeigt hat, die wesentlichen Bestandteile der Kosoblüten sich finden.

Es wurde daher schon kurz nach dem Abschluss der **Leichsenring**'schen Arbeit (1895) im hiesigen pharmakologischen Institut ein Kilo von **Merck** in Darmstadt bezogenen ätherischen Kosoextrakts mit Magnesia usta zum Pulver verrieben, dieses mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgelaugt, die wässerigen Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet.

Die Ausbeute betrug aus einem Kilo 166,7 g Rohkosin.

Die folgenden Notizen über die weitere Bearbeitung dieses Produktes sind mir vom Professor R. **Boehm** mitgeteilt worden. Es sollte meine Aufgabe sein, die begonnene Untersuchung weiterzuführen.

Das wohlgetrocknete Rohkosin wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, die hellgelbe Lösung von Papierfasern und dergleichen abfiltriert und dann in geschlossenem Gefässe ruhig stehen gelassen. Nach etwa drei Wochen begannen sich Krystalle abzuscheiden. Als nach Ablauf von drei Monaten keine weitere Zunahme der Krystallisation mehr zu bemerken war, wurde die überstehende Mutterlauge abgegossen, durch Abdestillieren von Methylalkohol auf die Hälfte eingeengt und als auch hiernach keine weitere Krystallabscheidung mehr erfolgte, wurde die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure zum dickflüssigen Sirup eingedunstet. Die Krystalle wurden aus siedendem Aethylalkohol wiederholt umkrystallisiert und hierdurch rein in Form farbloser, feiner, zu Drusen vereinigter Nadeln vom Schmp. 182° erhalten. Die Ausbeute war gering und betrug nur einige Gramm. (Protokosin.)

Der eingedickte Sirup wurde zunächst in der Kälte mit leichtsiedendem Petroläther ausgezogen. Der erste Petrolätherauszug wurde abdestilliert. Aus dem ziemlich geringen, dünnsirupösen Rückstand schieden sich nach langem Stehen wieder kleine Mengen gelblicher Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 165—170° schmolzen. Die späteren Petrolätherauszüge hinterliessen nun ganz geringe Mengen eines harzartigen nicht mehr krystallisierenden Rückstandes.

Die in Petroläther nicht gelöste Masse wurde nun mit Aethyläther übergossen, worin sich alles rasch löste, der Aether zum grössten

Teil abdestilliert und nun von neuem Petroläther aufgegossen. Es entstand sofort ein pulveriger gelbrötlicher Niederschlag. Nach einer Woche goss man die klare Flüssigkeit ab, löste den Niederschlag in wenig Aether und fällte die Lösung abermals mit Petroläther. Die beiden petrolätherischen Flüssigkeiten wurden vereinigt, bis zum dünnen Sirup abdestilliert, und der amorphe Niederschlag gesondert für sich aufbewahrt. Der Sirup begann nun von neuem zu krystallisieren und schied nach langem Stehen 4—6 seitige farblose Tafeln ab, von welchen nach dem Umkrystallisieren 2,8 g erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 164° und 174°.

Die Mutterlaugen dieser Krystalle, also der in ätherhaltigen Petroläther lösliche Teil, betrug nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure noch ca. 100,0 g.

In diesem Zustand wurden mir die Materialien zur genaueren Untersuchung überlassen. Ich berichte zunächst über die beiden krystallinischen Körper.

1. Protokosin.

Die zuerst aus der methylalkoholischen Lösung des Rohkosins ausgeschiedenen Krystalle waren in ihren Eigenschaften dem Protokosin Leichsenrings sehr ähnlich, wichen von ihm aber im Schmelzpunkt ab. Leichsenring giebt für Protokosin 176° an, ich fand aber auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant 182°.

Der Körper krystallisierte in farblosen, kleinen, glänzenden Nadeln, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sie sich ebenso wie Kosin leicht auf.

Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure gelinde, so macht sich auch hier ein Geruch nach Buttersäure bemerkbar. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schieden sich Flocken ab, doch zeigte das Filtrat keine Spanreaktion. Eisenchlorid rief in der alkoholischen Lösung der Krystalle eine schwarzbraune Färbung hervor. Ammoniakalische Silberlösung wurde in der Hitze unter Auftreten eines Silberspiegels reduziert, dagegen wirkte eine alkalische Lösung der Krystalle auf Kupfersulfat nicht reduzierend ein.

1. 0,2428 g gaben 0,5940 CO_2 und 0,1598 H_2O.
2. 0,1875 „ „ 0,4582 „ „ 0,1215 „

Berechnet für Protokosin Leichsenring		Gefunden:		
$C_{29}H_{38}O_9$:		1.	2.	Mittel
C	65,66	66,72	66,60	66,66
H	7,17	7,29	7,20	7,25.

Wie ersichtlich, entsprechen die zwar unter sich gut übereinstimmenden Resultate der Elementaranalyse nicht der von Leichsenring für das Protokosin aufgestellten Formel, wohl aber wären sie mit der Annahme vereinbar, dass mir ein „Anhydroprotokosin“ vorlag, welches durch Kondensation von zwei Molekülen Protokosin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden sein könnte:

$$2\,(C_{29}H_{38}O_9) - H_2O = C_{58}H_{74}O_{17}.$$

Berechnet für $C_{58}H_{74}O_{17}$:		Gefunden im Mittel:
C	66,79	66,66
H	7,10	7,25.

Der Versuch bestätigte diese Vermutung. Es gelang mir, das Anhydroprotokosin durch einfaches Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol in Protokosin vom Schmp. 176° überzuführen.

Die mit diesen Krystallen ausgeführten Elementaranalysen lieferten Werte, welche jetzt sehr gut auf Leichsenring's Protokosinformel $C_{29}H_{38}O_9$ stimmten.

1. 0,1455 g gaben 0,3498 CO_2 und 0,0970 H_2O.
2. 0,1446 „ „ 0,3480 „ „ 0,0954 „

Berechnet für $C_{29}H_{38}O_9$:		Gefunden: 1.	2.	Mittel
C	65,66	65,56	65,63	65,58
H	7,17	7,42	7,33	7,37.

Ich kann sonach die Richtigkeit der Angaben Leichsenring's bestätigen und dahin erweitern, dass dieser Körper auch in Form eines Anhydrids auftreten kann.

Eine mit dem Protokosin vorgenommene Methoxylbestimmung zeigte, dass auch dieser Körper Methyläthergruppen enthält und zwar, wie aus dem folgenden Resultat mit genügender Sicherheit hervorgeht, deren zwei. 0,1970 g Substanz gaben 0,1715 g Jodsilber, entsprechend 0,02265 g Methoxyl.

Berechnet für zwei Methoxylgruppen:		Gefunden:
OCH_3	11,70	11,50.

Weitere Untersuchungen über das Protokosin konnte ich leider aus Mangel an Material nicht ausführen, zumal ich diesen Körper in den später untersuchten Extrakten nie wieder aufgefunden habe.

2. Kosidin.

Der Körper, welcher aus den durch Petrolätherfällung, wie oben angeführt, gereinigten Mutterlaugen des Protokosins in Tafeln auskrystallisierte, schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 178°.

Da er mit keinem der früher isolierten Kosobestandteile identisch ist, soll er mit dem Namen Kosidin bezeichnet werden.

Im reinen Zustand bildet das Kosidin kleine viereckige, fast farblose Täfelchen. Sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und Alkalien.

In seinen Reaktionen zeigt das Kosidin grosse Aehnlichkeit mit Kosin und Protokosin. Die Lösung in Kalilauge reduziert Kupfersulfat beim Erwärmen zu schön rotem Oxydulhydrat. Ebenso wird auch ammoniakalische Silberlösung in der Hitze unter Bildung eines Silberspiegels reduziert. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief dunkelbraunrot. Diese Färbung verschwindet jedoch auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure. An Fröschen angestellte Versuche ergaben, dass Kosidin eine schwache, derjenigen des Kosotoxins ähnliche Wirkung besitzt.

1. 0,1746 g gaben 0,3993 CO_2 und 0,1251 H_2O.
2. 0,1537 „ „ 0,3519 „ „ 0,1108 „
3. 0,1539 „ „ 0,3518 „ „ 0,1098 „

Berechnet für $C_{31}H_{46}O_{11}$:	Gefunden: 1.	2.	3.	Mittel
C 62,62	62,38	62,45	62,31	62,38
H 7,7	7,96	8,00	7,93	7,96.

Auch Kosidin enthält Methoxylgruppen. Bei der Methoxylbestimmung gaben 0,1653 g Substanz 0,1220 g Jodsilber, entsprechend 0,01612 g Methoxyl oder 9,75 %.

Nach der Formel $C_{31}H_{46}O_{11}$ berechnen sich für eine Methoxylgruppe 5,1 %. Folglich geht aus dem erhaltenen Resultat hervor, dass das Kosidin ebenso wie Kosin und Protokosin zwei Methyläthergruppen im Molekül enthält.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich Kosidin mit dunkelrotbrauner Farbe unter Entwickelung von Buttergeruch auf. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich gelbbraune Flocken aus, doch besass das Filtrat keine den Span rötende Eigenschaften.

3. Kosotoxin.

Wie oben bemerkt, waren nach Abscheidung des Protokosins und Kosidins und eines amorphen, in ätherhaltigem Petroläther unlöslichen Pulvers ca. 100,0 g eines hellrotgelben harzartigen Rückstandes verblieben, aus welchem nichts Krystallinisches mehr zu erhalten war. Da es wahrscheinlich war, dass in dieser Masse das amorphe Kosotoxin Leichsenring's enthalten war, so verarbeitete ich zunächst einen Teil, indem ich ihn ohne Anwendung von Wärme in 10%iger Sodalösung löste und die gelb gefärbte Lösung abfiltrierte, wobei nur geringe Mengen eines harzartigen Körpers zurückblieben. In dem verdünnten Filtrate rief Schwefelsäure einen weisslichgelben, flockigen Niederschlag hervor. Derselbe wurde abkoliert und bis zum Schwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wiederholte ich das Auflösen in Natriumkarbonat und Ausfällen mit Schwefelsäure noch einmal. Nach dem Auswaschen trocknete ich sodann den Niederschlag über Schwefelsäure.

Auf diese Weise erhielt ich, ganz wie Leichsenring, einen gelblichweissen, amorphen Körper, welcher auf keine Weise krystallinisch zu erhalten war. Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse, seiner reduzierenden Eigenschaften gegen Kupfersulfat und Silbernitrat, sowie seines Verhaltens gegen Eisenchloridlösung zeigte er sich dem Kosotoxin ganz analog, unterschied sich von letzterem jedoch dadurch, dass er bereits bei 62° schmolz, während Leichsenring's Kosotoxin den Schmp. 80° besass. Auch war der von mir erhaltene Körper etwas weniger wirksam, da 0,004 g desselben einen Frosch erst nach 1 Stunde 15 Minuten töteten, wohingegen Leichsenring bei seinem Präparat bereits nach 25 Minuten den Tod eintreten sah. Bei der Elementaranalyse erhielt ich indessen Werte, welche, wie folgende Zusammenstellung zeigt, gut auf die für das Kosotoxin berechnete Formel $C_{26}H_{34}O_{10}$ stimmen.

1. 0,2023 g gaben 0,4573 CO_2 und 0,1211 H_2O.
2. 0,1576 „ „ 0,3557 „ „ 0,0967 „
3. 0,1832 „ „ 0,4144 „ „ 0,1124 „

Berechnet für $C_{26}H_{34}O_{10}$:	Gefunden: 1.	2.	3.	Mittel
C 61,66	61,64	61,55	61,68	61,62
H 6,71	6,67	6,79	6,87	6,77.

Wie alle anderen bisher von mir untersuchten Bestandteile der Flores Koso enthält auch dieser Körper Methoxyl.

Bei der quantitativen Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,2748 g gaben 0,1400 AgJ, entsprechend 0,01849 OCH_3.
2. 0,2069 „ „ 0,1062 „ „ 0,0143 „

Bei Zugrundelegung der Leichsenring'schen Kosotoxinformel würden diese Zahlen einer Methoxylgruppe entsprechen.

Berechnet für $C_{25}H_{31}(OCH_3)O_9$:	Gefunden: 1.	2.	Mittel
6,13	6,73	6,78	6,75.

Da alle anderen von mir untersuchten Kosokörper zwei Methoxyle ergaben, so ist wahrscheinlich die Kosotoxinformel zu verdoppeln auf $C_{52}H_{68}O_{20}$.

Schon Leichsenring hatte angegeben, dass sein Kosotoxin beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure von letzterer mit blutroter Farbe unter gleichzeitigem Auftreten eines intensiven Geruchs nach Buttersäure gelöst wurde. Das gleiche trat auch bei dem von mir erhaltenen Körper ein. Beim Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser schieden sich rotbraune Flocken aus. Das Filtrat hiervon gab eine nur sehr schwache Spanreaktion.

Es war nun von Interesse, die bei der Spaltung des Kosotoxins auftretenden Produkte zu studieren. Zu diesem Zwecke schlug ich zwei verschiedene Wege ein, indem ich einen Teil des Kosotoxins mit Natronlauge und Zinkstaub, einen anderen mit konzentrierter Schwefelsäure zerlegte.

a) Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge.

Da die Körper der Filixsäuregruppe, zu welchen nach den oben mitgeteilten Untersuchungsresultaten auch das Kosin zu rechnen ist, verhältnismässig leicht durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge in charakteristische Spaltungsprodukte zu zerlegen sind, lag es nahe, diese Methode auch auf das Kosotoxin anzuwenden.

Ich stellte nun diesen Versuch in der Weise an, dass ich 50,0 g meines Kosotoxins in 250 ccm 15%iger Natronlauge löste und diese Lösung 24 Stunden lang mit 100,0 g Zinkstaub auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzte. Hierbei entwickelte sich ein intensiver, einigermafsen an Terpene erinnernder Geruch. Ein Versuch, etwa dabei entstehende flüchtige Produkte zu charakterisieren, verlief ziemlich ergebnislos, da ich beim Abdestillieren mit Wasserdämpfen nur kleine Mengen Aceton mittelst der Jodoform- und der Nitroprussidreaktion nachweisen konnte.

Nach Beendigung des Erwärmens filtrierte ich die Flüssigkeit durch Watte in überschüssige verdünnte Schwefelsäure. Hierbei trübte sie sich, während sich gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Buttersäure bemerkbar machte. Nach 12stündigem Stehen hatte sich aus dem nun weingelb gefärbten klaren Filtrat ein kompakter dunkelroter Harzkuchen ausgeschieden. Letzterer wurde entfernt und zur weiteren Bearbeitung aufbewahrt.

Die abfiltrierte Flüssigkeit, welche einen mit Salzsäure durchtränkten Fichtenspan nur sehr hell rosarot färbte, machte ich mittelst Natriumkarbonats alkalisch, wobei die Farbe in rotgelb überging, und schüttelte dann sofort mehrmals mit Aether aus. Nach dem Abdestillieren und Verdunsten der vorher mit wasserfreiem Natriumkarbonat getrockneten ätherischen Flüssigkeit hinterblieb eine krümelige rotbraune Masse, welche ich zunächst zur weiteren Reinigung mehrmals mit Benzol auskochte. Aus dem in Benzol unlöslichen Teil war kein charakteristischer Bestandteil zu erhalten, sondern er bestand nur aus einer schmierigen Masse. Aus der Benzollösung dagegen schieden sich bald Krystalle ab. Ich liess dann das Benzol vollständig verdunsten und löste den krystallinischen Rückstand in siedendem Wasser. Nach dem Erkalten schieden sich alsbald grosse rotbraun gefärbte Prismen ab. Dieselben saugte ich ab und krystallisierte sie so oft aus heissem Wasser um, bis ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspan von der Mutterlauge nicht mehr gerötet wurde, wie dies anfänglich der Fall gewesen war.

Als dieser Punkt erreicht war, bildeten die Krystalle schöne grosse rotbraune Prismen, welche im lufttrockenen Zustande bei 173° schmolzen, beim Trocknen über Schwefelsäure jedoch immer heller wurden, bis sie schliesslich nach erreichter Gewichtskonstanz fast farblos waren. Hierbei hatte sich ihr Schmp. auf 184° erhöht.

Die wässerige, sehr schwach sauer reagierende Lösung der Krystalle gab mit Eisenchlorid eine höchst charakteristische Reaktion, welche im Verein mit der Uebereinstimmung der Schmelzpunkte in den vorliegenden Krystallen dasselbe Trimethylphloroglucin vermuten liessen, welches von R. Boehm als Spaltungsprodukt der Filixsäure [1]) entdeckt und von Wenzel und Weidel[2]) synthetisch dargestellt worden war. Diese Reaktion besteht darin, dass die Lösung durch einen Tropfen Eisenchlorid sofort eine schön kornblumenblaue Färbung annimmt, welche rasch unter Trübung und Abscheidung eines hellgrauen Pulvers in hellrot übergeht.

Ebenso gaben die Krystalle auch alle anderen von den genannten Forschern für Trimethylphloroglucin angegebenen Reaktionen.

Ammoniak färbte die wässerige Lösung gelb. Die gleiche Farbe rief auch Chlorkalklösung hervor. Silbernitratlösung wurde ebenso wie Kupfersulfatlösung beim Erhitzen stark reduziert. Ersteres unter Bildung eines schönen Silberspiegels, letzteres unter Auftreten von Oxydulhydrat.

Bei der Weselsky'schen Reaktion entstand ebenso wie auf Zusatz von Diazobenzolsulfat in der wässerigen Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Wichtig ist auch, dass der beschriebene Körper selbst in sehr konzentrierter Lösung keine Fichtenspanreaktion zeigte.

Liessen auch die Reaktionen kaum noch einen Zweifel, dass ich es hier mit Trimethylphloroglucin zu thun hatte, so wurde diese Ansicht noch durch die Ergebnisse einer Krystallwasserbestimmung und zweier Verbrennungen bestätigt.

---

[1]) Annal. der Chemie 302, pag. 183.

[2]) Mon.-Hefte 1898.

Nach den Angaben der oben zitierten Autoren krystallisiert Trimethylphloroglucin mit 3 Mol. Krystallwasser und verliert dasselbe beim Trocknen über Schwefelsäure vollständig. (Ein Trocknen bei höherer Temperatur ist deswegen nicht empfehlenswert, weil bereits bei 100° unter Bräunung der Masse eine teilweise Sublimation eintritt.) Bei der im folgenden angegebenen Krystallwasserbestimmung entwässerte ich lufttrockenes Trimethylphloroglucin im Exsiccator über Schwefelsäure.

Hierbei verloren 0,5582 g 0,1352 g.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O 24,32	24,22.

Bei den Verbrennungen, welche ich mit krystallwasserfreier Substanz ausführte, erhielt ich folgende mit den für Trimethylphloroglucin berechneten Werten gut übereinstimmende Zahlen.

1. 0,1377 g gaben 0,3239 CO_2 und 0,0876 H_2O.
2. 0,1536 „ „ 0,3620 „ „ 0,1080 „

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden: 1.	2.	Mittel
C	64,28	64,13	64,26	64,20
H	7,14	7,06	7,16	7,11.

Hiermit war bewiesen, dass als Spaltungsprodukt des Kosotoxins Trimethylphloroglucin auftritt.

Den gleichzeitig mit Trimethylphoroglucin bei dieser Spaltung entstandenen Körper, welcher den Mutterlaugen des genannten Phenolderivats die spanrötende Eigenschaft mitteilte, näher zu charakterisieren, war mir wegen seiner äusserst geringen Menge unmöglich. Doch deutete namentlich die Reaktion mit Chlorkalk darauf hin, dass Methylphloroglucinmethyläther vorlag. (Wahrscheinlich durch Spaltung ganz geringer Mengen Kosin entstanden.)

Den bei der Spaltung erhaltenen Harzkuchen löste ich nach dem Trocknen in wenig absolutem Alkohol. Nach längerem Stehen schieden sich aus der dunkelrot gefärbten Lösung in ziemlich reichlicher Menge gelbe Krystalle aus, welche, nachdem sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol vom verunreinigenden Harz befreit waren, den Schmp. 142°, also den des Merck'schen Handelskosins zeigten. Durch sehr oft wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren ging der Schmelzpunkt allmählich bis 160° in die Höhe, um dann konstant zu bleiben. Es ist dies also genau dasselbe Verhalten wie es das Merck'sche Kosin zeigt.

Dass die vorliegenden Krystalle in der That Kosin waren, wird durch die Ergebnisse zweier Elementaranalysen bestätigt.

1. 0,1680 g gaben 0,4048 CO_2 und 0,1019 H_2O.
2. 0,1950 „ „ 0,4701 „ „ 0,1225 „

Berechnet für $C_{23}H_{30}O_7$:	Gefunden: 1.	2.	Mittel
C 66,03	65,71	65,74	65,72
H 7,10	6,72	6,97	6,85.

Aus der vom Kosin befreiten Mutterlauge waren zunächst keine krystallinischen Körper mehr zu erhalten. Namentlich konnte ich die Abwesenheit von Filicinsäure mit Sicherheit darthun. In der Vermutung, dass vielleicht die Einwirkung des Alkali auf das Kosotoxin zu früh unterbrochen sein konnte, konzentrierte ich die Flüssigkeit durch Eindampfen und behandelte den harzartigen Rückstand abermals in der beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Natronlauge.

Hierbei erhielt ich wieder Trimethylphloroglucin, aber nur sehr wenig Kosin. Eine dritte Spaltung des hierbei erhaltenen Rückstandes, diesmal durch noch längeres Erhitzen bewirkt, führte nur noch zu Trimethylphloroglucin, während aus dem auch diesmal wieder erhaltenen Harzkuchen kein Kosin mehr zu isolieren war.

Mit dem zuletzt erhaltenen Harzkuchen, der trocken immer noch 15,0 g wog, verfuhr ich nun in der Weise, dass ich ihn in 15 ccm 15%iger Natronlauge löste und 24 Stunden lang in der Silberschale mit 30,0 g Zinkstaub unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Wassers kochte. Wie bereits bei der ersten Spaltung beschrieben, filtrierte ich auch hier wieder das Reaktionsprodukt durch Watte in überschüssige verdünnte Schwefelsäure, entfernte den auch diesmal wieder sich bildenden Harzkuchen, machte das Filtrat alkalisch und schüttelte mehrmals mit Aether aus. Den zurückbleibenden rotgelben Destillationsrückstand kochte ich wiederholt mit Benzol aus. Diese Lösung gab nun sofort eine intensive Spanreaktion. Aus ihr schieden sich bald wieder Krystalle von Trimethylphloroglucin aus. Es gelang mir dann nach dem Abdestillieren des Benzols und Auskochen des Rückstandes mit Wasser und Tierkohle eine Lösung zu erhalten, welche nach dem Auskrystallisieren der letzten Reste von Trimethylphloroglucin die Reaktionen des von R. Boehm aus Filixsäure erhaltenen Dimethylphloroglucins zeigte.

Eisenchlorid färbte die Lösung zunächst kornblumenblau, diese Färbung ging aber rasch in Violettrot und dann allmählich in Hellgelb über. Auf Zusatz eines weiteren Tropfens Eisenchlorid färbte sich dann die abgeblasste Lösung sofort dunkelpurpurrot, um dann allmählich wieder gelb zu werden.

Ein Tropfen Chlorkalklösung färbte die Lösung gelb. Diese Reaktion ist deshalb wichtig, weil Methylphloroglucinmethyläther, welcher nach Lage der Dinge vielleicht noch hätte in Frage kommen können, mit Chlorkalklösung eine kirschrote Färbung giebt.

Ehe ich nun die Beschreibung der Spaltung des Kosotoxins mit Zinkstaub und Natronlauge schliesse, möchte ich noch erwähnen, dass ich die bei der Spaltung erhaltenen sauren Filtrate, nachdem ich sie alkalisch gemacht und ihnen durch Ausschütteln mit Aether die Phloroglucinderivate entzogen hatte, auch wieder ansäuerte und sie abermals mit Aether ausschüttelte, ohne dass es mir gelungen wäre, auf diese Weise weitere krystallinische Produkte zu erhalten. Auch aus den zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeiten war nichts mehr zu isolieren. Es hinterblieben stets mehr oder weniger dunkelrot gefärbte Schmieren.

Der Versuch der Behandlung des Kosotoxins mit Natronlauge und Zinkstaub hat also vor allem ergeben, dass dieser Körper der Einwirkung von Alkalien viel hartnäckiger widersteht, als die aus Filixextrakt zu gewinnenden Glieder der Filixsäuregruppe. Auch nach viermaliger erneuter Einwirkung des Alkalis auf den jeweiligen harzartigen, offenbar mehr oder weniger unangegriffenen Teil der Reaktionsprodukte, entstanden immer wieder neue Mengen von Phloroglucinderivaten, hauptsächlich Trimethylphloroglucin.

Es verhielt sich also das Kosotoxin in dieser Beziehung ähnlich dem Kosin, von welchem oben gezeigt worden ist, dass es von Alkalien mit oder ohne Zinkstaub nur sehr wenig angegriffen wird. Das Auftreten reichlicher Mengen von Kosin bei der Spaltung des Kosotoxins mit Natronlauge und Zinkstaub steht im Einklang mit den Beobachtungen von Leichsenring und Kondakow-Schatz, welche Kosin aus Kosotoxin durch Kochen des letzteren mit Barythydrat erhielten.

Leichsenring hat die Vermutung ausgesprochen, dass Kosin wohl überhaupt kein in den Kosoblüten präformierter Bestandteil sein dürfte, sondern durch eingreifendere Reagentien erst aus anderen natürlichen Stoffen, wahrscheinlich Kosotoxin, entsteht. Diese Anschauung wird durch meine Resultate, wie ich glaube, nur noch wahrscheinlicher gemacht. Das Kosin ist, wo es vorhanden ist, verhältnismässig leicht zu isolieren. Niemals bin ich demselben in den noch nicht mit Alkalien behandelten Anteile des ätherischen Kosoextraktes begegnet.

Durch die sichere Auffindung des Trimethylphloroglucins unter den Spaltungsprodukten des Kosotoxins ist ein Schritt in der Charakterisierung der Kosostoffe weiter gethan.

In einem weiteren Punkte ist so die Verwandtschaft der Koso- und Filixkörper dargethan, wenn sich auch vorläufig der Prozess der Alkalispaltung noch nicht in Form einer chemischen Gleichung exakter ausdrücken lässt.

Zur weiteren Stütze der im obigen angegebenen Resultate führte ich mit noch vorhandenem Leichsenring'schen Originalkosotoxin genau in der beschriebenen Weise eine Spaltung aus. Von Phloroglucinderivaten konnte ich auch hier Trimethylphloroglucin in einer Menge von 1% und etwa 0,6% Dimethylphloroglucin isolieren. Den bei der Spaltung erhaltenen Harzkuchen extrahierte ich nun diesmal mit heissem Petroläther. Derselbe lieferte bei dieser Behandlung 10% Kosin vom Schmelzpunkt 142°.

Hieraus ist also ersichtlich, dass das von Leichsenring dargestellte Kosotoxin vom Schmelzpunkt 80° genau dieselben Spaltungsprodukte lieferte, wie das später aus einem anderen Kosoextrakte erhaltene Kosotoxin, welches bereits bei 62° schmolz.

b) Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bei der Behandlung des Kosotoxins mit Zinkstaub und Natronlauge war unter den Spaltungsprodukten kein die Methyläthergruppe enthaltendes Phloroglucinderivat in erheblicherer Menge aufgetreten, obwohl das Kosotoxin selbst, wie oben bewiesen, Methoxylgruppen enthält. Es war daher von vornherein anzunehmen, dass der diese Gruppe enthaltende Komplex an der Bildung des Kosins sich beteiligte, welches ja, wie im ersten Teil dieser Arbeit dargethan wurde, bei dieser Spaltungsmethode kaum angegriffen wird.

Dieser Umstand veranlasste mich nun, auch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf das Kosotoxin zu studieren.

Wie bereits erwähnt, löst sich letzteres beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Ich stellte nun meinen Versuch in der Weise an, dass ich Kosotoxin durch Erwärmen auf dem Wasserbade in der etwa zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure löste und diese Lösung in Wasser goss. Von den hierbei sich ausscheidenden rotbraunen Flocken filtrierte ich ab, das Filtrat, welches eine intensive purpurrote Spanreaktion gab, machte ich mit Natriumkarbonat alkalisch und schüttelte es mehrmals mit Aether aus. Den nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibenden Rückstand kochte ich wiederholt mit Benzol aus. Aus dieser Lösung krystallisierte zunächst etwas Trimethylphloroglucin. Von diesem filtrierte ich ab, verjagte vom Filtrat das Benzol, behandelte den Rückstand mit Wasser und Tierkohle und liess auskrystallisieren. Die ersten, aus Trimethylphloroglucin bestehenden krystallinischen Ausscheidungen saugte ich ab. Dieses Verfahren wiederholte ich so oft, bis ich durch die charakteristische Eisenchloridreaktion feststellen konnte, dass kein Trimethylphloroglucin mehr in Lösung war.

Hiernach gab die wässerige Lösung alle für Methylphloroglucinmethyläther charakteristischen Reaktionen.

III. Untersuchung einiger Kosoextrakte.

Die Zufuhren guter Sorten von Flores Koso aus Abessynien sind, namentlich was die geschätzteste „gebündelte“ Ware betrifft, in den letzten 6 Jahren, offenbar infolge der politischen Zustände im Produktionsgebiete, immer spärlicher geworden und haben zeitweilig ganz aufgehört. Mein Bestreben, durch weitere Untersuchung der Mutterdroge die obigen Resultate noch zu erweitern und zu vervollständigen, fielen daher in eine sehr ungünstige Zeit. Trotz vielfacher Bemühungen war es mir nicht möglich gewesen, „gebündelte“ Flores Koso zu erhalten. Ich musste mich daher auf die Untersuchung der im Handel zugänglichen „abgerebelten“ Droge beschränken, die denn auch, wie sich aus dem Nachstehenden ergiebt, sehr wenig zufriedenstellende Resultate lieferte. Auch das ätherische Extrakt, welches zu den obigen Untersuchungen gedient hatte, war in gleicher Qualität nicht mehr zu beschaffen. Nachdem ich lange Zeit dieses Präparat überhaupt nicht erhalten konnte, bekam ich zuletzt noch 1 kg ätherisches Extrakt von E. Merck in Darmstadt, das aber in seinen Eigenschaften sehr bedeutend von dem früheren abwich.

So hat dieser sehr mühevolle und zeitraubende Teil meiner Arbeit leider nur sehr wenig positive Ergebnisse aufzuweisen.

Es war zunächst wünschenswert, das aus Flores Koso hergestellte Extrakt zum Vergleich mit der Magnesiamethode nochmals genau nach der Leichsenring'schen Methode zu bearbeiten.

Zu diesem Zwecke extrahierte ich acht Kilo aus abgerebelten Kosoblüten hergestellten Pulvers bis zur Erschöpfung im Mohr'schen Extraktionsapparat mit Aether und erhielt so knapp 10 % grün gegefärbten Extraktes.

Der in Petroläther lösliche Teil dieses Extraktes lieferte kein Protokosin. Die Hauptmenge dieses Anteils war in Sodalösung unlöslich, und bei der Verarbeitung auf Kosotoxin nach Leichsenring erhielt ich schliesslich nur ein Gramm eines amorphen, völlig unwirksamen Körpers.

Der in Petroläther unlösliche Teil dieses Extraktes enthielt gleichfalls nichts Krystallinisches. Bei der Sodabehandlung liessen sich zwar etwas grössere Mengen, etwa 10,0 g eines dem Kosotoxin äusserlich nicht unähnlichen amorphen Körpers isolieren, der aber sicher nicht mit Leichsenrings Kosotoxin identisch und höchstwahrscheinlich überhaupt nicht einheitlicher Natur war. Er schmolz unscharf zwischen 120—130° und war von sehr geringer Wirksamkeit. Erst 0,01 g tötete einen Frosch. Die erzielte geringe Ausbeute machte eine genauere Untersuchung dieses Produktes unmöglich.

Einen zweiten Versuch stellte ich mit abgerebelten Blüten an, welche ich aus einer anderen Bezugsquelle erhalten hatte. Die Ausbeute an ätherischem Extrakt betrug 8 %. Der in Petroläther lösliche und der darin unlösliche Teil wurden getrennt nach der R. Boehm-schen Magnesiamethode behandelt.

Das aus dem in Petroläther löslichen Anteil in der Ausbeute von nur 1,0 % erhaltene Rohkosin lieferte weder Protokosin noch andere krystallinische Körper. Dagegen erhielt ich durch Sodabehandlung desselben 3 g eines amorphen Körpers, der in seinen Eigenschaften dem Kosotoxin ähnlich war, dasselbe an Wirksamkeit aber erheblich übertraf. Schon 0,001—0,002 g waren hinreichend, um einen Wasserfrosch von 45—50 g Körpergewicht zu töten und zwar nach Ablauf von 55—60 Minuten.

Sofort nach dem Eintritt des Todes vorgenommene Untersuchungen ergaben, dass die Nerven nur bei Anwendung starker Faraday'scher Ströme reagierten. Das gleiche Verhalten zeigten auch die Beugemuskeln, während die Streckmuskeln überhaupt nicht erregbar waren.

Dieser neue Körper schmolz glatt bei 68—69°, zeigte aber im übrigen genau das gleiche Verhalten wie Leichsenrings Kosotoxin, sowohl gegen Lösungsmittel; wie auch gegen Reagentien.

Dass er aber mit Kosotoxin nicht identisch ist, ergiebt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse.

1. 0,1288 g gaben 0,3090 CO_2 und 0,0820 H_2O.
2. 0,1570 „ „ 0,3759 „ „ 0,0995 „

Berechnet für $C_{26}H_{34}O_{10}$:	Gefunden: 1.	2.	Mittel
C 61,66	65,42	65,29	65,36
H 6,71	7,07	7,07	7,07.

Dieses Toxin enthält ebenfalls Methoxyl, wie eine nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Untersuchung zeigte.

0,1613 g Substanz lieferten 0,0875 g AgJ, entsprechend 0,01156 g OCH_3 gleich 7,16 %.

Leider konnte ich auch mit diesem Körper, den man vorläufig als α-Kosotoxin bezeichnen kann, aus Mangel an Material keine weiteren Untersuchungen anstellen.

Der in Petroläther unlösliche Teil des Extraktes ergab nach der Magnesiamethode weder krystallinische noch wirksame amorphe Bestandteile.

Käufliches ätherisches Kosoextrakt.

Gegen Ende des Jahres 1898 war es gelungen, wieder Extrakt von Merck in Darmstadt, zu erhalten. Die mit diesem Präparate angestellten Vorversuche zeigten sofort, dass es von dem früher bezogenen weit verschieden war.

Kleine Portionen von Verreibungen mit Magnesia ergaben eine anscheinend geringe Ausbeute an Rohkosin. Ausserdem wurde beobachtet, dass in dem Extrakt eine krystallinische Abscheidung fein verteilt war.

Der Plan, das Extrakt sofort nach der Magnesiamethode zu bearbeiten, wurde daher aufgegeben und zuerst versucht, die krystallinische Abscheidung aus dem Extrakt zu isolieren. Es gelang dies auf folgende Weise:

Das Extrakt wurde in heissem Alkohol aufgenommen. Nach dem Erkalten schieden sich zusammen mit grossen Mengen eines wachsähnlichen Körpers die Krystalle ab. Die abfiltrierten Abscheidungen extrahierte ich hierauf nach dem Abpressen und Trocknen im Soxhlet'schen Apparate solange mit Alkohol, bis derselbe nichts mehr aufnahm. In der Papierhülse des Extraktionsapparates verblieb dann ein graubraunes, nicht mehr fettiges Pulver. Dieses kochte ich mehrmals mit absolutem Alkohol aus und filtrierte die siedend heisse, schwach weingelb gefärbte Lösung in Wasser. Hierbei schied sich sofort ein Brei feiner Krystalle aus, welche ich nach dem Erkalten abfiltrierte und trocknete.

Dieser neue Körper stellte im trockenen Zustande ein gelblichweisses Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus äusserst feinen Nädelchen bestehend erwies. Er verbrannte auf dem Platinblech ohne zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In heissem Alkohol ist er schwer löslich, in kaltem Alkohol, sowie in Wasser, Aether, Chloroform unlöslich. Leicht löslich ist er dagegen in den ätzenden Alkalien und Ammoniak und zwar mit rotbrauner Farbe. Alkalikarbonate lösen ihn nicht.

Die Lösung in Aetzalkalien scheidet beim Erwärmen rotbraune Flocken ab, während sie sich nach Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung weisser amorpher Flocken entfärbt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief kornblumenblau. Diese Färbung ist sehr beständig, auf Zusatz von Sodalösung geht sie unter allmählicher Abscheidung rotbrauner Flocken in Hellbraun über.

Natriumacetatlösung, zu der durch Eisenchlorid gefärbten alkoholischen Lösung hinzugefügt, bewirkt eine blaugraue Färbung, welche jedoch sehr bald verschwindet, während sich gleichzeitig schwarzbraune amorphe Flocken abscheiden.

Die ammoniakalische Lösung reduziert beim Erwärmen Silbernitrat, während Kupfersulfat nicht reduziert wird. In heisser konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper mit gelber Farbe löslich.

Ein Geruch nach Fettsäuren macht sich dabei nicht bemerkbar. Giesst man diese Lösung in Wasser, so scheiden sich keine Flocken ab.

Nach diesen Reaktionen und den Resultaten der Elementaranalyse zu schliessen, muss dieser Körper von allen anderen bisher untersuchten Kosobestandteilen wesentlich verschieden sein.

Die Ergebnisse der folgenden Analysen lassen sich durch die Formel $(C_{19}H_{12}O_{10})_n$ ausdrücken.

1. 0,1320 g gaben 0,2763 CO_2 und 0,0322 H_2O.
2. 0,1612 „ „ 0,3354 „ „ 0,0404 „
3. 0,1737 „ „ 0,3622 „ „ 0,0440 „

Berechnet für			Gefunden:		
$C_{19}H_{12}O_{10}$:		1.	2.	3.	Mittel
C	57,00	57,04	56,76	56,88	56,89
H	3,00	2,71	2,82	2,82	2,78.

Die nach Zeisel ausgeführte Untersuchung zeigte, dass auch dieser Körper Methoxyl enthält.

Weitere Untersuchungen waren wegen Mangels an Material unmöglich.

Von der von Wachs und dem soeben beschriebenen Körper befreiten alkoholischen Extraktlösung destillierte ich nun den Alkohol ab und behandelte den Rückstand zunächst wieder mit Petroläther. Da sich aber trotz sehr langer Einwirkungsdauer nur äusserst wenig löste, sah ich mich gezwungen, einen anderen Weg einzuschlagen.

Ich verjagte den Petroläther und versuchte den Rückstand in Aether zu lösen. Dies gelang nun aber nicht mehr vollständig. Es blieb nämlich eine ganz beträchtliche Menge einer braunen Masse ungelöst, welche sich so fest zu Boden setzte, dass die ätherische Extraktlösung vollständig klar abgegossen werden konnte.

Zur weiteren Reinigung extrahierte ich die bei der Aetherbehandlung abgeschiedene Masse so lange mit Aether, bis letzterer ungefärbt ablief.

Auf diese Weise erhielt ich ein schwarzbraunes Pulver, welches nicht weniger als 8,4% des Extraktes ausmachte. Beim Verbrennen hinterliess es 1,3% mineralischen Rückstandes, hauptlächlich aus Ca und Mg neben etwas Fe und Al bestehend.

Durch successives Auskochen des Pulvers mit Wasser und Alkohol liessen sich demselben amorphe Körper entziehen, welche alle Reaktionen der Gerbstoffe gaben, sich mit Ferrichlorid schwarzgrün färbten und Lösungen von Leim, Strychninnitrat und Bleiacetat fällten.

Das Extrakt war also mit nahezu 10% in Aether unlöslichen gerbstoffartigen Substanzen verunreinigt, deren Untersuchung kein besonderes Interesse bot.

Der Destillationsrückstand der ätherischen Extraktlösung wurde nun endlich noch nach der Magnesiamethode auf Rohkosin verarbeitet. Während die Ausbeute bei dem 1896 bezogenen Extrakte sich auf 16 % belaufen hatte, betrug sie diesmal kaum 1 %.

Krystallinische Stoffe fehlten.

Das äusserlich dem Kosotoxin nicht unähnliche, durch die Sodabehandlung erhaltene Produkt erwies sich als völlig unwirksam.

Das Extrakt war wohl also aus einer ähnlichen geringwertigen Droge hergestellt worden, wie sie zu meinen oben mitgeteilten ergebnislosen Versuchen gedient hatte. Meine in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen zeigen auf alle Fälle, dass die gegenwärtig im Handel befindlichen Kosopräparate von sehr fraglichem Werte sind und daher besser aus dem Arzneischatz gestrichen würden.

Verzeichnis

über Band 239 des Archivs der Pharmazie (Jahrgang 1901).

I. Autorenverzeichnis.

B.

Beitter, A., Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen der Catha edulis 17.
Bruns, D., und Gadamer, J., Ueber Corybulbin 39.

C.

Camps, R., Synthese von α- und γ-Oxychinolinen 591.

F.

Faber, E., und Tschirch, A., Experimentaluntersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen 249.
Fendler, G., und Thoms, A., Einige Beobachtungen bei der Destillation des Rizinusöles zwecks Darstellung der Undecylensäure 1.
Fischer, R., Ueber die Alkaloide von Sanguinaria canadensis 409.
erselbe, Ueber die Alkaloide von Eschscholtzia californica 421.
Derselbe, Ueber die Alkaloide von Glaucium luteum 426.
Frerichs, G., Verbesserung des Küster'schen Schwefelwasserstoffapparates 118.

G.

Gadamer, J., und Bruns, D., Ueber Corybulbin 39.
Gadamer, J., Ueber rechtsdrehendes sec. Butylamin 283.
Derselbe, Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin 294.
Derselbe, Zur Prüfung des Atropinsulfats 333.
Derselbe, Ueber die Beziehungen des Canadins zum Berberin 648.
Derselbe, Ueber Tropinsäuren und die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ecgonin 663.
Geiger, P., und Hartwich, C., Beitrag zur Kenntnis der Ipoh-Pfeilgifte und einiger zu ihrer Herstellung verwendeter Pflanzen 491.
Gordin, H. M., Wertbestimmung der medizinischen alkaloidhaltigen Drogen 214.
Gordin, H. M., und Merrell, C. G., Das Gaze'sche reine Berberin 626.
Gordin, H. M., Zwei neue Methoden für die quantitative Bestimmung des Berberins 638.
Derselbe, Alkalimetrische Faktoren einiger zweisäuriger Alkaloide 645.

H.

Hartwich, C., Beiträge zur Kenntnis des Zimmt 181.
Hartwich, C., und Geiger, P., Beitrag zur Kenntnis der Ipoh-Pfeilgifte und einiger zu ihrer Herstellung verwendeter Pflanzen 491.
Heut, G., Beiträge zur Kenntnis des Emulsins 581.
Heyl, G., Ueber das Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Cacteen 451.

I.

van Itallie, L., und Tschirch, A., Ueber den orientalischen Styrax 506.
Dieselben, Ueber den amerikanischen Styrax 532.
Jungclaussen, C. A., Phenolphtalein als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV. 353.

K.

Kassner, G., Ein neuer Fall von Krystallchloroform, Leprarin-Chloroform 44.
Kassner, G., und Keller, H., Ueber mangansaures und manganigsaures Baryum 473.
Keller, H., und Kassner, G., Ueber mangansaures und manganigsaures Baryum 473.

Keto, E., Ueber die Harze der Copaivabalsame 548.

Klaveness, J., und **Tschirch**, A., Ueber die Natal-Aloe 231.

Dieselben, Ueber Ugandaaloe 241.

Kromer, N., Ueber die Bildung von α-Methyl-β-Oxybuttersäure bei der Einwirkung von Barythydrat auf Jalapin 373.

Derselbe, Ueber die Essigsäureester des Jalapins und der Jalapinsäure 384.

Derselbe, Notiz zur Kenntnis der Purginsäure 389.

Derselbe, Ueber das Vorkommen von Saccharose in den Früchten von Paris quadrifolia L. 393.

L.

Linde, O., und **Troeger**, J., Ueber arrylthiosulfonsaure Salze organischer Basen 121.

Litterscheid, F. M., Ueber die Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanids und Kupferrhodanürs 336.

Lobeck, A., Ueber die Bestandteile der Kosoblüten 672.

M.

van der Marck, J. L. B., Beitrag zur Kenntnis der Simarubaceae. I. Samadera Indica **Gaertn**. 96.

Merrell, C. G, und **Gordin**, H. M., Das **Gaze**'sche reine Berberin 626.

N.

Niederstadt, B., und **Tschirch**, A., Ueber den Kauri-Busch-Copal 145.

Dieselben, Ueber das Harz von Pinus silvestris 167.

P.

Paul, Th., Untersuchungen über Theobromin und Koffein und ihre Salzbildung 48.

Peschges, W., Zur Kenntnis des Butterfettes 358.

Pommerehne, H., Ueber das Damascenin, ein Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L. 34.

R.

Rupp, E., Ueber die Quecksilberbestimmung im offizinellen Hydrargyrum salicylicum 114.

S.

Schaer, **Ed.**, Ueber physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen 257.

Derselbe, Beobachtungsreihen über Veränderung physikal.-chem. Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chemischer Reagentien und bei Gegenwart von Haloidsalzen 340.

Derselbe, Ueber Oxydationswirkungen der Kupfersalze 610.

Schmidt, E., Ueber Papaveraceen-Alkaloide 395.

Derselbe, Berichtigung über die Formel des α-, β- und γ-Homochelidonins 560.

Schneegans, A., Ueber die Zusammensetzung und Beurteilung der Rosinenweine 91.

Derselbe, Ueber die Zusammensetzung der süssen Rosinenweine 589.

Sprinz, W., Ueber das Iso-Alantolacton, ein Bestandteil der Wurzel von Inula Helenium 201.

T.

Thoms, H., und **Fendler**, G., Einige Beobachtungen bei der Destillation des Rizinusöles zwecks Darstellung der Undecylensäure 1.

Troeger, J., und **Linde**, O., Ueber arrylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen 121.

Tschirch, A., und **Tunmann**, O., Ueber die Oeldrüsen 7.

Tschirch, A., und **Niederstadt**, B., Ueber den Kauri-Busch-Copal 145.

Dieselben, Ueber das Harz von Pinus silvestris 167.

Tschirch, A., und **Klaveness**, J., Ueber die Natalaloe 231.

Dieselben, Ueber Ugandaaloë 241.

Tschirch, A., und **Faber**, E., Experimentaluntersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen 249.

Tschirch, A., und **van Itallie**, L., Ueber den orientalischen Styrax 506.

Dieselben, Ueber den amerikanischen Styrax 532.

Tunmann, O., und **Tschirch**, A., Ueber die Oeldrüsen 7.

W.

Weil, L, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung 363.

Wintgen, M., Ueber die Alkaloide von Chelidonium majus 438.

II. Sachverzeichnis.

A.

Abies pectinata, Entstehung des Harzflusses bei derselben 249.

Abietineen, Ueber die Entstehung des Harzflusses bei einigen derselben 249. Die Entstehung der Harzgallen im allgemeinen und ihre Beteiligung an der Erzeugung des Harzflusses 250. Die als Untersuchungsmaterial benutzten Koniferen und die Art und Weise ihrer Harzproduktion 251. Die für das Studium des Harzflusses ausgeführten verschiedenen Arten von Verwundungen und die Einflüsse derselben auf die Baumarten 252. Die Entstehung und Beschreibung der im Holz infolge des Wundreizes gebildeten pathologischen Gewebselemente 253, sowie die Bildung des Sekretes in denselben 254. Die Beteiligung der Rinde an der Erzeugung des Harzflusses 253. Die die Intensität sowie das Anhalten desselben beeinflussenden Bedingungen 255.

Acacia concinna D. C. (Mimoseae), Saponin aus deren Früchten 368.

o-Acetophenylurethan 601.

Acetyl-o-amidophenylpropiolsäureester 608.

Acetyljalapin 385.

Acetyljalapinsäure 386.

Achillea Millefolium, Oeldrüsen derselben 14.

Aesculus Hippocastanum L., Saponin aus den Früchten derselben 367.

Afrikanischer Copaivabalsam, Illurinbalsam, Untersuchung desselben 561.

Alantol, Bestandteil der Wurzel von Inula Helenium 202.

Alantolacton, Iso-, ein Bestandteil der Wurzel von Inula Helenium 201. Litteratur über die Bestandteile der Wurzel von Inula Helenium 201. Eigenschaften des Ausgangsmaterials 202. Korrigierung der von Kallen für das Helenin aufgestellten Formel und Bezeichnung dieses Körpers als Iso-Alantolacton 203. Molekulargrösse und Lösungsverhältnisse desselben 205. Einwirkung von NaOH auf Isoalantolacton: Isoalantolsäure 205. Ag-, Ba-Salz 206, Ca-, Cu-, NH$_4$-Salz derselben 207. Aethylester dieser Säure 207. Isoalantolsäureamid 208. Acetylisoalantolsäureamid 208. Hydroisoalantolacton 208. Hydroisoalantolsäure 209. Ag-Salz 209, Ba-Salz derselben 210. Hydroisoalantolsäureamid 210. Einwirkung von HCl auf Isoalantolacton 210. Monochlorhydrat 210, Dichlorhydrat desselben 211. Einwirkung von HNO$_3$ auf Isoalantolacton 211. Destillation mit Zinkstaub 213. Versuche, das Isoalantolacton in das Alantolacton umzulagern 213.

Alantsäureanhydrid, Bestandteil der Wurzel von Inula Helenium 202.

Alkalimetrische Faktoren einiger zweisäuriger Alkaloide 645.

Alkaloidhaltige, medizinische Drogen, Wertbestimmung derselben 214. Einige für die Praxis wichtige Bemerkungen der von Gordin angewendeten Methode zur quant. Bestimmung der Alkaloide 214. Ueber die Extraktion der Alkaloide aus den betreffenden Heilmitteln 215. Nachweis einer vollständigen Erschöpfung der betreffenden alkaloidhaltigen Drogen 216. Die an eine zuverlässige Alkaloidbestimmungsmethode zu stellenden Anforderungen 216. Beschreibung zweier für die vollkommene Extraktion alkaloidhaltiger Drogen zweckmässiger Methoden 217. Der schädliche Einfluss des Wasserzusatzes beim Ausschütteln der

Alkaloide aus ätherhaltigen Flüssigkeiten 218. Anwendung der beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Alkaloide der Cocablätter 220, der Wurzel von Hydrastis Canadensis, der Nux vomica 223, der Chinarinde 224, der Ipecacuanha 226. Wertbestimmung des Schierlings 229, des Extractum Cinchonae fluidum 231.

Alkaloide, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 622.

Alkaloide, zweisäurige, alkalimetrische Faktoren derselben 645. Variabilität der Funktion der Alkaloide gegenüber Säuren 646. Berücksichtigung dieser Eigenschaften der Alkaloide in Bezug auf ihre quantitative Bestimmung bei ihrer Fällung in Form unlöslöslicher Verbindungen 647. Verhalten des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins bei der Fällung durch **Wagner**'sches Reagens 647.

Alkaloide, Vorkommen derselben in Cacteen 451.

Alnus, Oeldrüsen derselben 9.

Altingia excelsa, s. Rassamalaharz 541.

Ammoniak, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 622.

Anhydroprotokosin 683.

Anilin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 138.

Anthemis nobilis, Oeldrüsen derselben 14.

Antiarin, giftiges Alkaloid aus Antiaris toxicaria, s. Ipoh-Pfeilgifte 495.

Antiaris toxicaria, anatomischer Bau 501.

Arrylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen 121. Analogien zwischen den arrylthiosulfonsauren und unterschwefligsauren Salzen in Bezug auf ihre Bildungsweisen 122, sowie ihre Reaktionen 123. Allgemeine Darstellungsweise der arrylthiosulfonsauren Salze aus Arrylsulfonchloriden durch Einwirkung wässeriger Kaliumsulfidlösung 124. Arrylthiosulfonsaure Salze des Berberins 126, Brucins 128, Strychnins 129, Morphins 130, Kodeins 132, Cinchonins 133, Cinchonidins 134, des Chinins 135, Chinidins 136, Guanidins 137, Anilins 138, Phenylhydrazins 139, m-Phenylendiamins 140, p-Phenylendiamins 141, Benzidins 142, Tolidins 143.

Atropin, Beziehungen desselben zum Hyoscyamin 294.

Atropinsulfat, zur Prüfung desselben 333. Prüfung der von **Merck** gegen den Schmelzpunkt des Atropinsulfates bei 180° gemachten Einwendungen auf ihre Berechtigung 334. Darstellung eines völlig inaktiven Atropins, dessen Eigenschaften, sowie Ueberführung in das Sulfat 334. Konstatierung von dessen Reinheit durch die Analyse 335. Eigentümlichkeit im Verhalten des reinen Atropinsulfates in Bezug auf den Schmelzpunkt und Darlegung von der Unbrauchbarkeit der Bestimmung desselben als Kriterium für die Reinheit des Atropinsulfates 335. Berichtigung des **Merck**schen Vorschlages über die Verwendung des Golddoppelsalzes zum Nachweis von Hyoscyamin im Atropin 335.

Azalea indica, Oeldrüsen derselben 12.

B.

Balanites Roxburghii Planchon (Zygophyllaceae), Saponin aus deren Früchten 369.

Balotta nigra, Oeldrüsen derselben 13.

Barringtonia Vriesei T. et B. (Lecythidaceae), Saponin aus deren Früchten 369.

Baryum, mangansaures und manganigsaures 473. Beschreibung der zur Darstellung von Kaliummanganat befolgten Methoden 474. Ueberführung des so gewonnenen Kaliummanganates in Baryumpermanganat 475. Analyse der beiden nach etwas von einander abweichenden Methoden erhaltenen Präparate 476. Beurteilung der analytischen Ergebnisse dieser Präparate 478. Reduktion des Baryummanganates zu Manganit mittelst Wasserstoffsuperoxyd 484, mittelst Ferrocyankalium 485. Eigenschaften und Zusammensetzung beider Präparate 486. Ueber den Wassergehalt der untersuchten

Manganate und Manganite 489. Zusammenfassung der sich ergebenden Resultate 490.

Basen, organische, arrylthiosulfonsaure Salze derselben 121.

Bassia latifolia Roxb. (Illipe latifolia Engl.) Sapotaceae, Saponin aus deren Früchten 369.

Benzaldehyd, Vorkommen im Rassamalaharz 546.

Benzidin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 142.

Benzolthiosulfonsaure Salze vom Berberin 126. Brucin 127. Strychnin 130. Morphin 131, Cinchonin 133, Cinchonidin 134, Chinin 135, Chinidin 136, Guanidin 137, Anilin 138. p-Phenylendiamin 141, Benzidin 142, Tolidin 144.

Benzoyl-o-Flavanilin 598.

Berberin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 126.

Berberin, dessen Verhalten gegenüber Chloroform beim Kochen mit demselben 636.

Berberin, Beziehungen desselben zum Canadin 648.

Berberin, dessen Konstitution 651.

Berberin, reines von „Gaze“ 626. Beschreibung der zur Darstellung von freiem Berberins dienenden Methoden 626. Vergleich des nach den Angaben von Gaze dargestellten Berberins mit dem durch $Ba(OH)^2$ aus dem Sulfat abgeschiedenen und die sich dabei ergebenden Abweichungen in den Eigenschaften des ersteren 627. Verhalten des Gaze'schen Berberins gegen Jodkaliumlösung 627, gegen Säuren 629. Versuche zur Aufklärung der eigentümlichen Eigenschaften des Gazeschen Berberins 632. Identifizierung des Gaze'schen Berberins mit salzsaurem Berberin 634. Ueber die Ursachen der Bildung von Salzsäure bei der Zerlegung des Aceton-Berberins durch Kochen mit Alkohol-Chloroform 636. Prüfung von Chinin, Morphin, Hydrastin und Piperidin in ihrem Verhalten gegen Chloroform bei Siedehitze 637.

Berberin, zwei neue Methoden zu dessen quantitativer Bestimmung 638. I. Ueberführung der Berberinsalze in eine für deren quantitative Bestimmung geeignete Form, das saure Sulfat, durch Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure und Aether 638. Hinweis auf den bei dieser Bestimmungsmethode zu beobachtenden Korrektionsfaktor, sowie die Art der Einstellung der zu benutzenden Titerflüssigkeiten 640. Ausführung der Bestimmungsmethode 641. Anwendung derselben zur Bestimmung des Berberins in Drogen 641. Ueber die Brauchbarkeit der Methode bei wasserhaltigen Extrakten 642. II. Fällung der Berberinsalze durch KJ als Hydrojodid und Ueberführung desselben in die Berberinacetonverbindung und dessen quantitative Bestimmung durch Wägung 643. Die bei dieser Methode anzubringende Korrektion 644. Beschreibung der Ausführung dieser Methode 644.

Brucin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 128.

Brucin, Vorkommen in den Ipoh-Pfeilgiften 495, in einigen ostasiatischen Strychnosarten 502.

Butter, kryoskopische Unterscheidung derselben von Margarine 358.

Butterfett, zur Kenntnis desselben 358. Die Zusammensetzung des Butter- und Margarinefetts 359. Prüfung der von Pouret empfohlenen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung zur Differenzierung von Butter und Margarine auf ihre Brauchbarkeit und Vergleich der nach dieser Methode resultierenden Werte mit denen, welche aus der Köttstorfer'schen Verseifungszahl für das mittlere Molekulargewicht von Butter und Margarine erhalten wurden 360. Molekulargewichtsbestimmung von Butter und Margarine in Benzol nach der Gefriermethode 361, in Benzol nach der Siedemethode 362, in Aether nach der Siedemethode 362.

Buttersäure, Spaltungsprodukt des α-Kosins 680, des Protokosins 682, des Kosidins 684.

sec. Butylamin, rechtsdrehendes, über dasselbe I. Mitteilung 283. Die Veränderungen der Rotation des sec. Butylsenföls bei Ueberführung in sec. Butylamin und Versuche zur Erklärung derselben unter Betrachtung der Struktur, sowie Berücksichtigung der Guyeschen Hypothese 284. Verwendbarkeit des sec. Butylamins, bez. dessen Derivate für die Feststellung von Gesetzmässigkeiten in den Beziehungen zwischen chem. Konstitution zur Grösse des Drehungsvermögens 286. Physikalische Eigenschaften des als Ausgangsmaterial benutzten Löffelkrautöles 292. Ueberführung desselben in sec. Butylamin, dessen optische Eigenschaften, sowie die dessen Chlorids 292. Gold- und Platinsalze desselben 293. Ueberführung des d-Butylamins in d-Butylsenföl 293. Vergleich desselben mit dem Ausgangsmaterial 293. d-Butyl- und d-Dibutylthioharnstoff aus synthetischem Butylsenföl 294. d. d. Dibutylharnstoff aus d. d. Dibuthylthioharnstoff 294.

d-Butylsenföl aus d-Butylamin 293.

d-Butylthioharnstoff aus synthetischem Butylsenföl 294.

C.

Cacteen, Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in denselben 451.
  I. Pilocereus Sargentianus. Artenunterschiede desselben gegen P. Schottii 452. Botanische Beschreibung 452 u. f. Chemische Untersuchung 454. Quantitative Extrakt- und Alkaloidbestimmung 455. Verarbeitung der Droge 455. Isolierung von Pilocerein. Dessen Löslichkeit, sowie Verhalten gegen Reagentien 456. Elementare Zusammensetzung 457. Platinsalz, Molekulargewichtsbestimmung a. dessen Platingehalt 457. Goldsalz 458. Molekulargewichtsbestimmung aus dessen Goldgehalte, sowie ferner nach der Raoult'schen Methode und auf titrimetrischem Wege 458. Methoxylbestimmung, physiologische Wirkung des Pilocereïns 459.
  II. Cereus pecten aboriginum 459. Dessen Vorkommen. Botanische Beschreibung 460. Chemische Untersuchung: Isolierung von Pectenin 461. Hydrochlorid desselben, Verhalten gegen Reagentien 461. Platinsalz 462. Physiologische Wirkung des Alkaloids 462.
  III. Cereus gummosus. Vorkommen, sowie dessen Verwendung in seiner Heimat 463. Beschreibung des äusseren Habitus der Pflanze 463. Chemische Untersuchung 464. Isolierung von Saponin 465. Verarbeitung der Droge nach der Kobert'schen Bleimethode. Isolierung von Cereinsäure aus der Fällung mit neutralem Bleiacetat 465, von Cereus Sapotoxin aus der Fällung mit bas. Bleiacetat 466. Darstellung der Cereïnsäure aus der neutralen Bleifällung 466. Eigenschaften und Reaktionen derselben 467. Zusammensetzung derselben 470. Quantitative Bestimmung der Saponine in Cereus gummosus 471. Physiologische Wirkung der Cereinsäure.

Camellia theïfera Griff (Camelliaceae), Saponin aus deren Früchten 365.

Canadin, Beziehungen desselben zum Berberin 648. Vorkommen des Canadins, dessen Zusammensetzung 648, sowie seine Beziehungen zum Berberin und Hydroberberin 649. Optisches Verhalten des Canadins und Hydroberberins 649. Die Art der zwischen denselben bestehenden Isomerie und der zur Aufklärung derselben einzuschlagende Weg 650. Kritische Beleuchtung der Perkin'schen Berberinformel und die Fraglichkeit von deren Richtigkeit 651, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Berberins als freie Base 654, seines Verhaltens gegen Jodalkyle 655, sowie seines bas. Charakters 656. Die quaternäre Natur des Berberins und die demselben vorläufig zu erteilende Konstitutionsformel 657. Ueberführung des Hydroberberins in d- und l-Canadin durch Bromkampfersulfonsäure 657. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Komponenten 658. Versuche zur Erhöhung der Ausbeute an d- und l-Canadin 660. Die Alkalescenz des Berberins und die sich daraus ergebenden Schlüsse für die quaternäre Natur dieser Base 661.

Cannabis sativa, Oeldrüsen derselben 10.

Capaloin, Vergleich mit Ugandaaloin 245.

Capsicum annuum, Oeldrüsen desselben 12.

Cassia lignea, C. vera, Cassia Chinois s. zur Kenntnis des Zimmts 192.

Catha edulis, Pharmakognostisch-chemische Untersuchung derselben 17. Geschichtliche Verhältnisse der Pflanze, Verbreitung und Kultur derselben 18. Aussehen der Handelsware, Gebrauch und Wirkung des Kats 19. Botanische Beschreibung der Stammpflanze 20. Herkunft und Aussehen des Untersuchungsmaterials 21. Mikroskopische Beschreibung des Blattes 22, des Stengels, der Frucht und des Samens der Catha edulis 23. Chem. Untersuchung des Kats 24. Litteratur über die Bestandteile desselben 24. Methoden zur Auffindung und Isolierung des Alkaloids 24 u. f. Eigenschaften desselben 27. Salze desselben 27. Verhalten des Alkaloids gegen Fällungs- und Färbungsreagentien 28. Löslichkeit 28. Zusammensetzung und physiologische Wirkung des Katins 28. Isolierung eines Kautschuk ähnlichen Körpers aus dem extrahierten Chloroform-Rückstande der Catha-Blätter 29. Darstellung von Gerbstoff 30. Untersuchung des zuckerartigen Bestandteils der Catha-Blätter. Mannit 31. Aetherisches Oel 31. Fettes Oel aus den Catha-Samen 32. Aschengehalt der Blätter und Analyse der Asche 32.

Cereïnsäure aus Cereus gummosus 466.

Cereus gummosus, dessen Bestandteile 463.

Cereus pecten aboriginum, Alkaloide desselben 460.

Chelerythrin aus Chelid. majus 397, 448; aus Sanguinaria canad. 397; aus Glauc. lut. 407

Chelidonin aus der Wurzel von Chelid. majus 396, 438.

Chelidonium majus, Alkaloide desselben 438. Chelidonin 438. Der Krystallwassergehalt, sowie die elementare Zusammensetzung desselben 439. Chelidoninphosphat und Hydrojodid 440. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin 440, desgl. von Benzoësäureanydrid 442. Reduktionsversuche 442. Verhalten des Chelidonins gegen Brom 443. Platin-, Goldsalz des Monobromchelidonins 444. Verhalten des Chelidonins gegen Wasserstoffsuperoxyd 444. Optisches Verhalten des Chelidonins 446. Protopin, Zusammensetzung 447. Goldsalz 447, Platinsalz desselben 448. Chelerythrin, Zusammensetzung, Goldsalz 448, Platinsalz, Sulfat 449. β-Homochelidonin 449. Eigenschaften, krystallographische Untersuchung desselben 449. Zusammensetzung 450. Goldsalz 450. Platinsalz 451.

Chinarinde, Wertbestimmung derselben 224.

Chinidin, alkalimetrischer Faktor desselben 647.

Chinidin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 136.

Chinin, alkalimetrischer Faktor desselben 647.

Chinin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 135.

Chinin, Verhalten gegen Chloroform bei Siedehitze 637.

Chinolon, (β-Dimethyl-γ-Methylchinolon) 593, 595.

Chloroform, Verbindungen desselben mit Berberin 44, mit Leprarin 46, mit Colchicin, Salicylid sowie mit o-Homosalicylid 47.

Chloroform, Verhalten desselben gegen Alkaloide, Berberin, Chinin, Morphin, Hydrastin und Piperidin beim Kochen mit denselben 637.

Chrysaminsäure aus Ugandaaloin beim Behandeln mit Salpetersäure 245.

Cinchonidin, alkalimetrischer Faktor desselben 647.

Cinchonidin, arrylthyosulfonsaure Salze desselben 134.

Cinchonin, alkalimetrischer Faktor desselben 647.

Cinchonin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 133.

Cinnamomum, Rinde desselben, siehe zur Kenntnis des Zimmts 181.

Cladoniaarten, Prüfung derselben auf ihre enzymatische Wirkung 585.

Cocablätter, Wertbestimmung derselben 220.

Conium maculatum, Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dessen Früchten und Samen 229.

Copaivabalsame, die Harze derselben 548.
A. Marakaibo-Copaivabalsame 548. Herkunft und Eigenschaften des Ausgangsmaterials 548. Arbeitsgang zur Trennung der einzelnen Bestandteile des Balsams 549 u. f. Eigenschaften der mit Ammonkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren 551. Untersuchung der mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren 551. Versuche zur Trennung derselben 552. Isolierung von amorphen und einer krystallisierten Säure: Illurinsäure 554. Die Resene des Balsams 554. Untersuchung des Bodensatzes eines Marakaibobalsams 555. Isolierung von amorphen und einer krystallisierten Säure: β-Metacopaivasäure aus der Natriumkarbonatausschüttelung des Harzes 555. Formel und Reaktionen dieser Säure 556.
B. Paracopaivabalsam 557. Bezugsquelle und Eigenschaften dieses Balsams 557. Ausschüttelung der ätherischen Lösung des Balsams mit Ammoniumkarbonat 557. Isolierung einer krystallinischen Säure: Paracopaivasäure 558. Eigenschaften, Zusammensetzung und Reaktionen derselben 558. Untersuchung der mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren 559. Isolierung von einer krystallinischen Säure: Homoparacopaivasäure 559. Zusammensetzung derselben 560.
C. Afrikanischer Copaivabalsam, Illurinbalsam 561. Herkunft und Eigenschaften desselben 561. Chemische Untersuchung 561. Isolierung von Illurinsäure aus demselben 562. Deren Eigenschaften 564, Krystallform und optisches Verhalten 565. Elementare Zusammensetzung, Molekulargewichtsbestimmung 567. Titration der Säure 568. Salze derselben: Na- 569, Ag-, Ba- 570, Pb-Salz 571. Versuche zur Acetylierung bezw. Alkylierung der Säure 572. Ueberführung der Illurinsäure durch Behandeln mit HCl in alkoholischer Lösung in eine isomere Säure 572. Verhalten der Illurinsäure gegen PCl_5 573, gegen Säuren 574. Jodzahl, Einwirkung von Brom 575. Cholesterinreaktionen, Verhalten gegen Alkalien, gegen Reduktionsmittel, gegen Oxydationsmittel 576. Die „Copaivasäure“ des Handels 577. Zusammensetzung derselben 578. Uebersicht über die Resultate der Arbeit 578.

Copaivasäure des Handels, wahrscheinlich identisch mit Metacholestol 578.

Copal (Kauri-Busch-), neuseeländischer von Dammara australis 145.

Cortex Cinnamomi, Beiträge zur Kenntnis derselben 181.

Cortex Malabathri, siehe Zimmtrinden 197.

Cortex Niepa, id. Cort. Samaderae 98.

Corybulbin, über dasselbe 39. Vergleichende Uebersicht über die Beziehungen des Corybulbins zum Corydalin 40, über die Analogien zwischen Dehydrocorydalin und Dehydrocorybulbin resp. den aus beiden durch Reduktion zurückgewonnenen Basen 41. Optisches Verhalten des Corybulbins 41. Einwirkung von Jod auf diese Base 41. Dehydrocorybulbin 42. Goldsalz desselben 43. Reduktion des Dehydrocorybulbins zu i-Corybulbin 43.

Corydalin, Beziehungen zum Corybulbin 40.

Corylus, Oeldrüsen desselben 9.

Cyanide, organische, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 618.

Cyanwasserstoff, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 615.

D.

Damascenin, ein Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L. 34. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Damascenin 34. Prüfung des Reaktionsproduktes auf Methoxylgruppen 36. Chlorid desselben 37. Platinsalz desselben 38. Einfluss von Alkalien überhaupt auf Damascenin 39.

Dammara australis, neuseeländischer Kauri-Busch-Copal derselben 145.

Dammara ovata, Kauri-Copal derselben 146.

Dehydrocorybulbin 42.

Derrid, giftiger Körper aus Derris elliptica, Bestandteil der Ipoh-Pfeilgifte 495.

Derris elliptica, anatomischer Bau 501.

d. d. Dibutylharnstoff, -thioharnstoff 294.

Dimethylphloroglucin, Spaltungsprodukt des Kosotoxins 689.

α-γ-Dioxychinolin aus o-Acetophenylurethan 601.

Drogen, medizinische, alkaloidhaltige, Wertbestimmung derselben 214.

E.

Ecgonin, über die Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome in demselben 663.

Eisenoxydsalze, physikalische und chemische Veränderungen derselben in ihren Lösungen 257. Die über die Veränderungen der Eisenoxydsalze gemachten Beobachtungen von Schönbein 258, von Flückiger 260, von Wiedemann 261. Die Färbungen wässeriger Ferrisalzlösungen verschiedener Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erwärmen 265. Die Färbungen alkoholischer Ferrisalzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur 270, beim Erwärmen 272. Einfluss der Erwärmung 275, sowie des Alkohols 276 auf die Intensität gewisser chemischer Reaktionen der Ferrisalze. Einfluss der Haloidsalze auf die Färbung der wässerigen und alkoholischen Eisenoxydsalzlösung 278. Einwirkung der schwefligen Säure auf die Färbung, sowie das Bleichvermögen (Oxydationswirkung) von Ferrisalzen 280.

Eisenoxydsalze, Beobachtungsreihen über Veränderung physikal.-chem. Eigenschaften von verschiedenen derselben bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chem. Reagentien und bei Gegenwart von Haloidsalzen 340.

Emodin aus Ugandaaloë 248.

Emulsin, zur Kenntnis desselben 581. Vorkommen und Verbreitung des Emulsins im Pflanzenreiche 581. Prüfung verschiedener Akotyledonen auf ihren Gehalt an Emulsin resp. emulsinartig wirkenden Stoffen 562. Die Wirkung von Polyporus Clusianus auf verschiedene Glykoside 582. Verhalten einiger anderer Polyporusarten gegenüber Amygdalin 584. Desgl. Versuche mit Peltigera horizontalis 584, mit einigen Cladoniaarten, mit Imbricaria saxatilis, mit verschiedenen Parmeliaarten 585, mit Xanthoria parietina 586. Eigenschaften des Mandelemulsins 586. Prüfung desselben auf Kohlehydrate 587. Reaktionen des Mandelemulsins. Nachweis des Emulsins mit Hilfe dieser Reaktionen in bestimmten Zellgruppen der Blätter des Kirschlorbeers 587. Einwirkung anderer Fermente auf Emulsin 588.

Eschscholtzia californica, Alkaloide derselben 421. Darstellung und Trennung der Alkaloide 421. β- u. γ-Homochelidonin 423. Eigenschaften 424, Zusammensetzung 425. Protopin 425.

Essigsäureester des Jalapins und der Jalapinsäure 384.

Extractum Cinchonae fluidum, Wertbestimmung desselben 231.

F.

Ferriacetat, -chlorid, -nitrat, -sulfat, physikalische und chemische Veränderungen in ihren Lösungen 257, 341.

Ferricyanide, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 617.

Ferrisalze, Beobachtungsreihen über Veränderung physikal.-chem. Eigenschaften von verschiedenen derselben bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chem. Reagentien und bei Gegenwart von Haloidsalzen 340. Erläuternde allgemeine Bemerkungen in Bezug auf die Stärke der verwendeten Lösungen, deren Erwärmung 340, sowie den Vergleich des Farbentones derselben mit den Abstufungen der Radde'schen internationalen Farbenskala 341. Die in Frage kommenden Farbentafeln 341. Einfluss der Verdünnung und

Erwärmung bei den verschiedenen Ferrisalzen auf Färbung und Dissociation 341. Einfluss der Erwärmung (Dissociation) auf das chemische Verhalten der Ferrisalze und Vergleich mit dem chemischen Verhalten von Ferr. oxyd. dialysat. 345. Einfluss des Alkohols auf das chemische Verhalten der Ferrisalze 347. Einfluss von Haloidsalzen auf die Färbung der Ferrisalze in Lösung 350. Einfluss der schwefligen Säure auf die Färbung von Ferrisalzlösungen sowie auf deren Bleichvermögen gegen Indigolösung 352.

Ferrocyanide, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 616.

Formyl-o-amidoacetophenon 605.

Formyl-o-amidophenylpropiolsäureester 607.

Fraxinus Ornus, Oeldrüsen derselben 111.

Fumarin aus Fumaria offic., Identität desselben mit Protopin 401, desgl. Fumarin aus Eschscholtzia californica 407.

G.

Gaze's reines Berberin 626.

Glaucin, Alkaloid aus Glaucium luteum 407, 429.

Glaucium luteum, Alkaloide desselben 426. Verarbeitung der Stengel, Blätter und Blüten dieser Pflanze und Isolierung von Glaucin und Protopin daraus 426. Verarbeitung der Wurzeln und Nachweis von Protopin, sowie mit Wahrscheinlichkeit auch Chelerythrin und Sanguinarin 429. Glaucin 429. Krystallographische Untersuchung desselben 430. Löslichkeit 430; Drehungsvermögen und Verhalten gegen Alkaloidreagentien 431. Zusammensetzung 433. Hydrochlorid 433. Hydrobromid 434. Einwirkung von Jodmethyl 435. Methoxylbestimmung 436. Protopin 437.

Gold, colloidales, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 625.

Guanidin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 137.

H.

Haloidsalze, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 620.

Harzfluss, Entstehung desselben bei einigen Abietineen 249.

α-Homochelidonin aus Chelid. majus 405.

β- und γ-Homochelidonin, Vorkommen in der Chelidoniumwurzel 403, 449; Sanguinariawurzel 403, 417; in Eschscholtzia calif. 403, 406, 423; Macleya cordata 403, 417.

Homochelidonin, Berichtigung der Formel des β- und γ-Homochelidonins auf Seite 403 und 404 zu $C_{21}H_{23}NO_5$; desgl. die des α-Homochelidonins auf Seite 405 zu $C_{21}H_{21}NO_5$ 560.

Homoparacopaivasäure aus Para-Copaivabalsam 558.

Hydrargyrum salicylicum, offizinelles, Bestimmung des Quecksilbers in demselben 114.

Hydrastin, Verhalten gegen Chloroform bei Siedehitze 637.

Hydrastis Canadensis, Wertbestimmung derselben 222.

Hydroisoalantolsäure 209.

Hyoscyamin, Beziehungen desselben zum Atropin sowie die des Scopolamins zum i-Scopolamin 294. Theoretischer Teil 294. Die Konstitution des Tropins und die Bedeutung derselben für die Aufklärung der Hyoscyamininversion 297. Der Einfluss der Art und Stärke der Basen sowie der Art des Lösungsmittels auf die Racemisierung bezw. Spaltung des Hyoscyamins 302, sowie des Scopolamins 303. Autoracemisierung und Autohydrolyse bei den Solanaceenbasen und Erklärung derselben mit Hilfe der experimentell beobachteten Gesetzmässigkeiten 304. Experimenteller Teil 305. Hyoscyamin und Atropin 305. Herkunft und Eigenschaften des Ausgangsmaterials 305. Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin und die Grösse der dabei stattfindenden Hydrolyse und Inversion resp. ihr Verhältnis zu einander 308. Einwirkung von Natronhydrat unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf Hyoscyamin 309. Einwirkung von Tropin 315. Einfluss des Lösungsmittels auf die Racemisierung und Hydrolyse 318. Scopolamin 321. Spezifisches Drehungsvermögen der freien Base 322. Racemisierung des Scopolamins durch NaOH 324. Einwirkung von K_2CO_3 auf Scopolamin 325. Einwirkung von K_2CO_3 in verdünntem Alkohol 327. Einwirkung von Scopolamin, Scopolin und Tropin auf Scopolamin in wässeriger und alkoholischer Lösung 328. l-Tropasäure aus l-Scopolamin und ihr Verhalten gegen Natronhydrat 331.

Hyoscyamus niger, Oeldrüsen desselben 12.

J.

Jalapin, Einwirkung von Barythydrat auf dasselbe und Bildung von α-Methyl-β-Oxybuttersäure 373. Herkunft des Ausgangsmaterials 374. Einwirkung von Barythydrat auf Jalapin und Trennung der dabei resultierenden Baryumverbindungen 374. Untersuchung der in Aether löslichen, nicht flüchtigen Säure: α-Methyl-β-Oxybuttersäure 375. Baryum-, Natrium-, Silbersalz derselben 376. Zinksalz 377. Darstellung der freien Säure aus dem Baryumsalz durch Zerlegen mit H_2SO_4 377. Aethylester der α-Methyl-β-Oxybuttersäure 379. Ueberführung desselben in den Tiglinsäureester resp. die Tiglinsäure selbst 379. Silbersalz derselben 380. Untersuchung der in Aether löslichen, vom Barytsalz der α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch Alkohol abgeschiedenen, eine amorphe Baryumverbindung liefernden Substanz, id. mit dem Esteranhydrid der α-Methyl-β-Oxybuttersäure 381. Calcium und Zinkverbindungen derselben 381. Natriumsalz 382. Zusammensetzung der freien Verbindung 382. Nachweis von α-Methyl-β-Oxybuttersäure und deren Anhydrid in dieser Verbindung durch Titration mit Kalilauge 382.

Jalapin und Jalapinsäure, Essigsäureester derselben 384. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Jalapin 385. Eigenschaften des Acetyljalapins 385, des Acetylesters der Jalapinsäure 386. Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen in der Jalapinsäure 387, im Jalapin 388.

Illipe latifolia Engl. (= Bassia latifolia Roxb.) Sapotaceae, Saponin aus den Früchten derselben 369.

Illurinbalsam, (Afrikanischer Copaivabalsam) Untersuchung desselben 561.

Illurinsäure, aus Maracaibo-Copaivabalsam 554, aus Illurinbalsam (Afrikan. Copaivabalsam) 562, 563.

Imbricaria saxatilis, Prüfung dieser Flechte auf ihre enzymatische Wirkung 585.

Inula Helenium, Bestandteile deren Wurzel 201.

Jod, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 620.

Jodcyan, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 618.

Ipecacuanha, Wertbestimmung derselben 226.

Ipohin, giftiger Bestandteil des Ipoh-Pfeilgiftes 497.

Ipoh-Pfeilgifte, Beitrag zur Kenntnis derselben und einiger zu ihrer Herstellung verwendeter Pflanzen 491.

Iso-Alantolacton 204.

Iso-Alantolsäure 205.

Isopropyl-o-Flavanilin 595.

α-Isopropyl-γ-Oxychinolin durch Kondensation aus Isobutyryl-o-amidoacetophenon 593, 595.

K.

Kamala, Oeldrüsen derselben 11.

Kat, s. Catha edulis 17.

Katin, Alkaloid aus Catha edulis 29.

Kauri-Busch-Copal, neuseeländischer von Dammara australis 145. Vorkommen 145, und Gewinnung des Harzes 146. Litteratur über die bisherigen Untersuchungsresultate desselben 146. Handelssorten 147. Eigenschaften des Kauri-Copals 148. Säure- und Verseifungszahlen des Kauri-Copals 148. Jodzahl 149. Trockene Destillation 149: Essigsäure, Ameisensäure 150. Bitterstoff 151. Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonat 151: Kaurinsäure, Eigenschaften, opt. Verhalten, Zusammensetzung ders. 152. Salze derselben 153. Vergleich der Kaurinsäure mit Podocarpinsäure 154. Ausschüttelung mit Soda 155, α- und β-Kaurolsäure 156. Ausschüttelung mit Kalihydratlösung 160: Kaurinolsäure 161, Kauronolsäure 162. Kauroresen 164. Aetherisches Oel 166.

Kaurinolsäure 161.
Kaurinsäure 152.
α- und β-Kaurolsäure 156.
Kauronolsäure 162.
Kauroresen 164.
Kodein, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 132.
Koffein und Theobromin, Untersuchungen über die Salzbildung derselben 48.
Kompositen, Oeldrüsen derselben 14.
Kosidin, Bestandteil der Kosoblüten 683.
Kosin, käufliches 673, α- 674, -β 677.
Kosoblüten, Bestandteile derselben 672.
Eigenschaften u. Zusammensetzung des Handelskosins „Merck“ 673. Zerlegung desselben durch öfteres Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in α- u. β-Kosin 673. Zusammensetzung des α-Kosins 674. Prüfung desselben auf Methoxylgruppen 675. Tribenzoyl-α-Kosin 675. β-Kosin, Eigenschaften und Zusammensetzung desselben 677. Spaltung des α-Kosins mit Na OH u. Zinkstaub 678. Bildung von Methylphloroglucinmonomethyläther 679. Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf α-Kosin 679. Bildung von Buttersäure und Methylphloroglucinmonomethyläther 680. Untersuchung der aus den Flores Koso isolierten Körper 680. Anhydroprotokosin 682. Ueberführung desselben in Protokosin 683. Methoxylbestimmung im Protokosin 683. Kosidin 683. Eigenschaften, Zusammensetzung, Methoxylbestimmung 684. Kosotoxin 684. Zusammensetzung, Methoxylgehalt desselben 685. Spaltung des Kosotoxins mit Zinkstaub und Na OH 686. Trimethylphloroglucin, Kosin 688. Dimethylphloroglucin 689. Spaltung des Kosotoxins mit konz. H_2SO_4 691. Untersuchung einiger Kosoextrakte 692. Isolierung von α-Kosotoxin aus einem aus abgerebelten Blüten selbst dargestellten Extrakte 693. Käufliches ätherisches Kosoextrakt 693. Wert desselben 696.
Kosotoxin 684, α- 693.
Krystall-Chloroform, ein neuer Fall davon (Leprarin-Chloroform) 44.
Kupferrhodanid und Kupferrhodanür, über die Ammoniakverbindungen desselben 336.
Kupferrhodanid - Ammoniak, Darstellung 337. Zusammensetzung 338. Darstellung eines ammoniakreicheren Kupferrhodanids 338. Ueber Kupferrhodanür - Ammoniak 339.
Kupfersalze, Oxydationswirkungen derselben 610.
Zusammenstellung d. verschiedenen für die Beobachtung der Oxydationswirkungen von Kupfersalzen verwendeten oxydablen Substanzen 612. Ueber den Einfluss der Temperatur und der Konzentration der Kupferlösung auf die Oxydationswirkung der letzteren 613. Erklärung des Begriffes der „aktivierenden Wirkung“ eines chem. Stoffes bei den durch Kupfersalze hervorgebrachten Oxydationserscheinungen 614. Ueber die Art der Wirkung der „aktivierenden“ Substanzen, sowie die Zeitdauer der, sei es mit oder ohne dieselben hervorgebrachten Reaktionserscheinungen 614. Die verschiedenen aktivierenden Substanzen und deren Einfluss auf Kupfersalze bei Anwendung gewisser oxydabler Substanzen (Indigo, Cyanin, Brasilin, Paraphenylendiamin, Guajakol, Aloin, Pyrogallol und Anilin). Der Einfluss des Cyanwasserstoffes 615, des Ferrocyankaliums und löslicher Ferrocyanide 616, löslicher Ferricyanide, Sulfocyanide und Nitroprusside 617, des Jodcyans, organischer Cyanide u. Sulfocyanide 618, von Ammoniak und Pflanzenbasen 622, von Wasserstoffsuperoxyd 623, von schwefliger Säure u. Sulfiten 624, von kolloidalen Edelmetallen (Gold u. Platin) 625.
Kupuliferen, Oeldrüsen derselben 9.
Küster'scher Schwefelwasserstoffapparat, Verbesserung desselben 118.
Kynurensäure (γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure) 607.
Kynurin (γ-Oxychinolin) 605.

L.

Labiaten, Oeldrüsen derselben 13.
Larix europaea, Entstehung des Harzflusses bei derselben 249.

Lepidon (α-Oxy-γ-Methylchinolin) aus Acetyl - Amidophenylpropiolsäureester 608.

Leprarin-Chloroform, ein neuer Fall von Krystallchloroform 44. Darstellung und Eigenschaften des Leprarins, sowie des Leprarin-Chloroforms 45. Zusammensetzung des letzteren 46. Weitere Krystallverbindungen des Chloroforms mit Berberin, mit Colchicin, sowie mit Salicylid und o-Homosalicylid 47.

Liquidamber orientalis, Stammpflanze des orientalischen Styrax 506.

— styraciflua, Stammpflanze des amerikanischen Styrax 532.

M.

Macleyin (Eykman), Alkaloid aus der Wurzel von Macleya cordata id. mit Protopin 399.

Mangansaures und manganigsaures Baryum 473.

Mannit, aus den Blättern von Catha edulis 31.

Maracaibo - Copaivabalsam, Untersuchung desselben 548.

Margarine, kryoskopische Unterscheidung derselben von der Butter 358.

entha pip., Oeldrüsen derselben 13.

β-Metacopaivasäure aus Maracaibo-Copaivabalsam 556.

α-Methyl - Kynurensäure (α-Methyl-γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure) 609.

α-Methyl-β-Oxybuttersäure, Bildung derselben bei der Einwirkung von Barythydrat auf Jalapin 373, aus Purginsäure 389. Esteranhydrid derselben 381, 389.

Methylphloroglucinmonomethyläther, Spaltungsprodukt des α-Kosins 679, 680; des Kosotoxins 691.

Morphin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 130.

— Verhalten desselben gegen Chloroform bei Siedehitze 637.

N.

Naphthalinthiosulfonsaure Salze vom Berberin α-, β- 127, Brucin α-, β- 129, Strychnin α-, β- 130, Morphin α- 131, β- 132, Kodein α-, β- 133, Cinchonin α-, β- 134, Cinchonidin α- 134, β- 135, Chinin α- 135, β- 136, Chinidin α-, β- 136, Guanidin α- 137, β- 138, Anilin α- 138, β- 139, Phenylhydrazin α-, β- 139, m - Phenylendiamin β- 140, p - Phenylendiamin α-, β- 141, Benzidin α-, β- 142, Tolidin α- 144, β- 145.

Natalaloë, über dieselbe 231. Darstellung des Nataloins 232. Zusammensetzung 233. Bestimmung der Methoxylgruppen 234. Löslichkeit, Verhalten gegen Reagentien 235. Acetylierung 236. Benzoylierung des Nataloins 237. Einwirkung von Salzsäure auf Nataloin: Emodin 237. Darstellung u. Eigenschaften des Nataloinrots 238. Nataloresinotannol 239. Benzoylierung desselben 240. Einwirkung von HNO_3, sowie von schmelzendem KOH auf dasselbe 240.

Nataloin 232.

Nataloinrot 238.

Nataloresinotannol 239.

Nikotiana Tabak., Oeldrüsen derselben 11.

Nitroprusside, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 617.

Nux vomica, Wertbestimmung derselben 223.

O.

Oel der Samen von Samadera Indica 101.

Oeldrüsen, über dieselben 7. Zusammenstellung der in der Litteratur sich findenden Anschauungen der verschiedenen Forscher über die Bildung der Sekrete in den Oeldrüsen 7. Die Ansichten Tschirch's über diesen Gegenstand 8. Untersuchungen desselben über den Bau und die Entwickelung der Drüsen, den Ort der Sekretbildung in ihnen, sowie die resinogene Schicht bei der Vanille, den Knospen von Populus nigra u. P. balsamifera, bei Corylus und Alnus 9, bei Cannabis sativa, Pelargonium roseum 10, Kamala, Fraxinus Ornus, Nicotiana Tabacum 11, Hyoscyamus niger, Capsicum annuum, Azalea indica 12, den Labiaten: Mentha pip., Salvia offic., Balotta nigra 13, den Kompositen: Anthemis nobilis, Achillea millef. 14. Zusammenfassung der aus den Untersuchungen dieser verschied. Pflanzenfamilien sich ergebenden Schlüsse 14. Die chemische Beschaffenheit des Sekrets 15. Ueber die Rolle des Gerbstoffes, welche dieser für die Bildung des Sekrets spielt 16.

Oxychelidonin 444.

γ-Oxychinolin (Kynurin) 605.

α- und γ-Oxychinoline, Synthese derselben (II. Mitteilung) 591. Darstellung von Isobutyryl-o-amidoacetophenon 593. Kondensation desselben zu γ-Oxy-α-Isopropylchinolin 593. Ausserdem dabei Bildung von Chinolon (β-Dimethyl-γ-Methylchinolon) 593, sowie Isobutyryl-o-Flavanilin 594. Eigenschaften des γ-Oxy-α-Isopropylchinolins 596. Darstellung von Benzoyl-o-amidoacetophenon 597. Kondensation desselben zu γ-Oxy-α-Phenylchinolin 597. Nebenher Bildung von Benzoyl-o-Flavanilin 598. Darstellung von o-Acetophenylurethan 601. Ueberführung desselben in α-, γ-Dioxychinolin 601. Darstellung von Phenyl-acetyl-o-amido-acetophenon 602. Kondensation desselben zu α-Oxy-β-Phenyl-γ-Methylchinolin 603. Darstellung von Formyl-o-amidoacetophenon 605. Ueberführung desselben in γ-Oxychinolin (Kynurin) 605. Darstellung von Formyl-o-amidophenylpropiolsäureester 607. Kondensation desselben zu Kynurensäure 607. Eigenschaften und Zusammensetzung derselben 608. Identität derselben mit der aus dem Hundeharn isolierten 608. Darstellung von Acetyl-amidophenylpropiolsäureester 608. Einwirkung von NaOH auf denselben; Bildung von Lepidon (α-Oxy-γ-Methylchinolin), γ-Oxychinaldin und α-Methyl-γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure (α-Methylkynurensäure) 609.

γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure (Kynurensäure) 607.

Oxydationswirkungen der Kupfersalze 610.

α-Oxy-γ-Methylchinolin (Lepidon) 608.

γ-Oxy-α-Phenylchinolin 597, 599.

α-Oxy-β-Phenyl-γ-Methylchinolin 603.

Oxyvaleriansäure, id. α-Methyl-β-Oxybuttersäure aus Jalapin durch Einwirkung von Barythydrat 573, aus Purginsäure 389.

P.

Papaveraceen-Alkaloide (VII. Mitteilung) 395.
  I. Chelidonium majus (Wurzel) 396. a) Chelidonin, weitere Aufklärung der Konstitution desselben 396. b) Chelerythrin, Uebereinstimmung desselben mit dem anderer Provenienz 397. c) Sanguinarin, Isolierung desselben aus den Rückständen von der Darstellung der Chelidoniumalkaloide 397. Zusammensetzung dieses Sanguinarins 398. d) Protopin, Identität des Chelidonium-Protopins, mit dem anderer Herkunft sowie des Eykman'schen Macleyins 398. Zusammensetzung des Protopins 400. Identität des Protopins mit Fumarin aus Fumaria offic. 401. Vergleichende krystallographische Prüfung der Protopine versch. Herkunft und die sich daraus ergebende Identität derselben 402. e) β- u. γ-Homochelidonin, deren Vorkommen und Zusammensetzung 403. Ueber die Bezeichnung β- und γ-Chelidonin, bedingt durch das verschiedene Verhalten der beiden Alkaloide 404. f) α-Homochelidonin, Zusammensetzung 405.
  II. Bestandteile der Eschscholtzia californica. Litteraturübersicht über die bisherigen Angaben. Sicherer Nachweis von Protopin, sowie β- und γ-Homochelidonin in derselben 406.
  III. Bestandteile von Glaucium luteum, Litteraturangaben, Nachweis von Protopin, Glaucin, sowie kleiner Mengen von Chelerythrin und Sanguinarin 407. Zusammensetzung des Glaucins, dessen Aehnlichkeit mit Corydalin. Physiologische Wirkung desselben 408.

Para-Copaivabalsam, dessen Untersuchung 557.

Para-Copaivasäure, aus Paracopaivabalsam 558.

Paris quadrifolia, Vorkommen von Saccharose in deren Früchten 393.
  Isolierung des Zuckers, Zusammensetzung, optisches Verhalten 393.

Eigenschaften des in den Parisfrüchten vorkommenden Farbstoffs 394, sowie des darin vorhandenen fetten Oeles 395.

Parmeliaarten, Prüfung derselben auf ihre enzymatische Wirkung 585.

Pectenin, Alkaloid aus Cereus pecten aboriginum 461.

Pelargonium roseum, Oeldrüsen derselben 10.

Peltigera horizontalis, Prüfung derselben auf ihre enzymatische Wirkung 585.

Pfeilgifte, Ipoh-, Beitrag zur Kenntnis derselben und einiger zu ihrer Herstellung verwendeter Pflanzen 491. Der Hauptbestandteil der Ipoh-Pfeilgifte, die Art ihrer Verwendung und die Grenzen ihrer Verbreitung 491. Uebersicht über die ausser dem Ipoh-Baume noch Pfeilgifte liefernden Pflanzen 492. Beschreibung des zur Ermittelung der giftigen Bestandteile des Ipoh-Pfeilgiftes angewendeten Verfahrens. Isolierung von Antiarin, Derrid, Brucin und Strychnin 495. Nachweis eines digitoxinartig wirkenden Giftes: Ipohin 496 u. 497. Vergleich dessen physiologischer Wirkung mit der des Antiarins 497. Uebersicht über die Art und Herkunft des Untersuchungsmaterials 498. Zusammenstellung der Resultate der chemischen und mikroskopischen Untersuchung der Pfeilgifte 499. Mitteilungen über den anatomischen Bau, sowie über den Nachweis des Vorkommens der giftigen Bestandteile in den verwendeten Pflanzenteilen: 1. Antiaris toxicaria, 2. Derris elliptica 501. Ueber die Bestandteile einiger ostasiatischer Strychnosarten 502.

Phenolphtaleïn als Indikator bei der Sättigungsanalyse des D. A. IV. 353. Ueber die Beschaffenheit der nach der Ph. G. IV hergestellten N.-Kalilauge 354. Verschiedenheit im Verhalten von Phenolphtaleïn und Jodeosin gegen diese etwas Karbonat enthaltende Kalilauge 355. Unzulänglichkeit des Phenolphtaleïns als Indikator für die mit N.-KOH resp. deren Verdünnungen auszuführenden acidimetrischen Bestimmungen nach der Ph. G. IV. 357. Hinweis auf die vorteilhaftere Benutzung von Tinct. Coccionellae resp. Lackmustinktur an Stelle des Phenolphtaleïns 357.

Phenylacetyl-o-Amidoacetophenon, Darstellung 602.

m-Phenylendiamin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 140, desgl. p-Phenylendiamin 141.

Phenylhydrazin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 139.

o-Phtalsäure, durch Oxydation des Storesinols mit $K_2Mn_2O_8$ 525.

Picea vulgaris, Entstehung des Harzflusses bei derselben 249.

Pikrinsäure aus Ugandaaloin beim Behandeln mit Salpetersäure 245.
— durch Einwirkung von HNO_3 auf Storesinol 524.

Pilocereïn, Alkaloid aus Pilocereus Sargent. 456.

Pilocereus Sargent., Alkaloide desselben 452.

Pinus silvestris, Harz ders. 167. Gewinnung und Herkunft des Harzes 167. Litteratur über dessen Untersuchungen 168. Eigenschaften des Rohproduktes 168. Säure-, Verseifungs-, Jodzahl desselben 169. Trockene Destillation: Bernsteinsäure 170. Bitterstoff 170. Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung 171. Krystallisierbare Silveolsäure 172. Salze derselben 173. Amorphe α- und β-Silvinolsäure 175. Silvoresen 178. Aetherisches Oel 180.

Pinus silvestris, Entstehung des Harzflusses bei derselben 249.

Piperidin, Verhalten gegen Chloroform bei Siedehitze 637.

Platin, colloidales, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 625.

Podocarpinsäure, Vergleich mit Kaurensäure 154.

Polyporus Clusianus, Prüfung dieses Pilzes auf seine enzymatische Wirkung 582.

Populus nigra, P. balsamifera, Oeldrüsen derselben 9.

Prollius'sche Flüssigkeit, Zusammensetzung derselben 218.

Protokosin, Bestandteil der Kosoblüten 682.

Protopin, Vorkommen in Chelidon. majus 401, 447, im Opium 398, in

Macleya cordata 398, 401, in Sanguinaria canad. 398, 401, 420, in Eschscholtzia califor. 401, 406, 425, in Glaucium luteum 401, 407, 427, 428, 437, in Stylophorum diphyllum 401, in Papaver somnif. 401, Bocconia frutescens 401, Fumaria officinalis 401.

Purginsäure, zu deren Kenntnis 389. Die Bildung derselben 389. Zerlegen derselben durch Behandeln mit Na_2CO_3 in eine ein krystallisiertes Natriumsalz und eine ein amorphes Natriumsalz liefernde Substanz 390. Identifizierung des ersteren als die Natriumverbindung der Oxyvaleriansäure 390, des letzteren als die Natriumverbindung des Esteranhydrids dieser Säure 391. Ueberführung des letzteren in die entsprechende Oxysäure 391, und dieser durch Behandeln mit HJ in Tiglinsäure 392.

Q.

Quecksilberbestimmung im offizinellen Hydrargyrum salicylicum 114. Hg-Bestimmung nach der von der IV. Ausgabe des Arzneibuches vorgeschriebenen Methode und die dabei gemachten Beobachtungen 114. Charakteristik der bei dieser Bestimmung entstehenden intermediären Produkte 116. Angabe einer neuen titrimetrischen Gehaltsbestimmung dieses Präparates 117. Aufklärung der hierbei sich ergebenden geringen analytischen Unterwerte 117.

R.

Rassamalaharz 541. Stammpflanze desselben, Chronologische Zusammenstellung der über Altingia excelsa sowie das Rassamalaharz vorliegenden Litteratur 541. Untersuchung des Harzes 544. Bezugsquellen des Untersuchungsmaterials 544. Eigenschaften desselben 545. Nachweis von Zimmtsäure, Benz- und Zimmtaldehyd 546. Unterschied des Rassamalaharzes vom Styrax 547.

Rhodanide, anorganische 617, organische, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 618.

Rizinusöl, einige Beobachtungen bei der Destillation desselben zwecks Darstellung der Undecylensäure 1. Die Art und Entstehung des bei der Rizinusöldestillation im Rückstande verbleibenden Körpers 1. Reinigung und Untersuchung desselben 2. Verseifung desselben mit alkoholischer Kalilauge 3. Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat 4. Isolierung eines neuen Gliedes der Oelsäurereihe von der Formel $C_{16}H_{30}O_2$ 4. Oxydation des Verseifungsproduktes mit rauchender HNO_3. Isolierung von Sebacinsäure sowie einer Säure der Formel $C_{18}H_{22}O_4$ 4. Aufklärung des Vorgangs der Bildung des Triundecylensäureanhydrids in dem Rückstande der Rizinusöldestillation 5.

Rosinenweine, Zusammensetzung und Beurteilung derselben 91.

Rosinenweine, süsse, deren Zusammensetzung 589. Herstellung der untersuchten Weine 589. Eigenschaften und Zusammensetzung derselben 590.

S.

Saccharose, Vorkommen derselben in den Früchten von Paris quadrifolia L. 393.

Salvia offic., Oeldrüsen ders. 13.

Samadera Indica Gaertn., zur Kenntnis derselben 96.

Samaderin, Bitterstoff aus Samen und Rinde der Samadera Indica Gaertn. 106, 109.

Sanguinaria canadensis, Alkaloide derselben 409. Litteratur 409. Darstellung und Trennung der Alkaloide aus der Sanguinariawurzel 410. Chelerythrin, Eigenschaften u. Zusammensetzung 412. Sanguinarin, Löslichkeit, Eigenschaften und Zusammensetzung 416. β- u. γ-Homochelidonin 417. Ueberführbarkeit dieser beiden Homochelidonine in einander durch geeignete Fällungs- bez. Lösungsmittel 419. Protopin, Eigenschaften und Zusammensetzung 420.

Sanguinarin, Vorkommen in der Wurzel von Chelidonium majus 397, von Sanguinaria canadensis 409, 416; von Glaucium luteum 407.

Sapindus Mukorossi Gaertn. (Sapindaceae), Saponin aus deren Früchten 368.

Saponin aus Cacteen (Cereus gummosus) 464, 465.

Saponinsubstanzen, Beiträge zu deren Kenntnis und ihrer Verbreitung 363. Litteratur über Vorkommen und Gewinnung von Saponin 364. Beschreibung einer Reihe Saponin liefernder Pflanzen: Camellia theifera 365. Botanisch-pharmakognostische Beschreibung der reifen bez. unreifen Theefrüchte 365. Methoden zur Isolierung der Saponinsubstanzen aus denselben 366. Theesaponinsäure, Theesaponin 366. Prüfung der Theeäste, Wurzeln und Blätter auf Saponin 367. Isolierung von Saponin aus den Früchten von Aesculus Hippocastanum 367, von Sapindus Mukorossi 368, aus den Früchten und der Rinde von Acacia concinna 368, aus den Früchten von Balanites Roxburghii, aus dem Samen von Illipe latifolia Engl. (Bassia latifolia Roxb.), aus dem Wurzelbaste und den Samen von Barringtonia Vriesei T. et B. 369. Physikalische, chemische und physiologische Eigenschaften der Saponinsubstanzen 370 u. f.

Sapotoxin aus Cereus gummosus 466.

Schierling, Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dessen Samen und Früchten 229.

Schwefelwasserstoff-Apparat von Küster, Verbesserung desselben 118.

Schweflige Säure und deren Salze, aktivierender Einfluss derselben auf Kupfersalze 624.

Scopolamin, Beziehungen desselben zum i-Scopolamin 294.

Sebacinsäure aus dem bei der Rizinusöldestillation durch Oxydation mit rauch. HNO_3 erhaltenen Rückstande 4.

Sekrete, Untersuchungen über dieselben. Oeldrüsen 7. Neuseeländischer Kauri-Busch-Copal von Dammara australis 145. Harz von Pinus silvestris 167. Natalaloë 231. Ugandaaloë 248. Experimentaluntersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen 249. Orientalischer Styrax 506. Amerikanischer Styrax 532. Rassamalaharz 541. Harze der Copaivabalsame 548.

Silveolsäure aus dem Harze von Pinus silvestris 172.

α- und β-Silvinolsäure, aus dem Harze von Pinus silvestris 175.

Silvoresen, aus dem Harze von Pinus silvestris 178.

Simarubaceae, Beitrag zu deren Kenntnis. I. Samadera Indica Gaertn. 96. Systematisch-botanische Beschreibung der Gattung Samadera 97. Anatomischer Bau der Rinde 98, des Holzes 99, der Fruchtschale, des Samens, des Blattes 100. Chemische Untersuchung der Samen von Samadera Indica 101. Eigenschaften und Zusammensetzung des daraus gewonnenen Oeles 101. Isolierung von Inosit 103, eines harzartigen, sowie eines in Wasser und Alkohol löslichen Eiweisskörpers 104, Rohrzucker 105, sowie eines krystallisierbaren Bitterstoffs (Samaderin) 106, s. a. Krystalle B aus der Rinde 109. Untersuchung der Rinde 106. Isolierung eines Gerbstoffs aus der Gruppe der Phloroglukotannoide 107, von Ellagsäure 108, eines Bitterstoffs (Samaderin) 109, einer in gelben Blättchen krystallisierenden Masse (eines Anthrachinonderivates) 110. Bestandteile des Holzes: ein in gelben Prismen krystallisierender, bitter schmeckender Körper; ein dem Quassiin nahe verwandter Bitterstoff 111. Physiologische Wirkung des Samaderins 112.

Solaneen, Oeldrüsen derselben 11.

Storesinol, Harzalkohol aus orientalischem Styrax 515. Dessen Kaliumverbindung 519, dessen Methyläther 523.

Strychnin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 129.

Strychnin, Bestandteil der Ipoh-Pfeilgifte 495. Vorkommen in einigen ostasiatischen Strychnosarten 502.

Strychnochromin, Vorkommen in verschiedenen ostasiatischen Strychnosarten 503.

Strychnosarten, ostasiatische, über die Bestandteile einiger derselben 502.

Styracin, Vorkommen im oriental. Styrax 514

Styrax, **amerikanischer** 532. Stammpflanze, deren Verbreitung 532. Gewinnungsweise des Balsams 532. Litteratur über dessen Bestandteile 534. Herkunft 534, Eigenschaften des untersuchten Materials 535. Ergebnisse der Untersuchung 535 u. f. Nachweis von freier Zimmtsäure 535, von Vanillin 535, Zimmtsäureäthylalkohol, Zimmtsäure-Phenylpropylalkohol 536, von Styresinol teils frei, teils als Zimmtsäureester 537. Zusammensetzung und Eigenschaften des Styresinols 538. Kaliumverbindung desselben 539. Einwirkung von KOH, Br, Acetyl-, Benzoylchlorid, sowie von konz. HNO_3, $K_2Mn_2O_8$ auf Styresinol 539. Nachweis von Styrol 540. Quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile 541. Rassamalaharz 541.

Styrax, **orientalischer** 506. Stammpflanze; Gewinnungsart des Balsams 506. Litteratur über die bisherigen Untersuchungen 507 u. f. Löslichkeit des Ausgangsmaterials 509. Dessen Verarbeitung 510. Isolierung von freier Zimmtsäure 510, von Vanillin 511, von Zimmtsäureäthylester, Zimmtsäurephenylpropylester 513, von Styracin 514, von Storesinol teils als Zimmtsäureester, teils frei 515. Eigenschaften und Zusammensetzung des Storesinols 517. Verhalten desselben gegen Reagentien 518. Kaliumverbindung des Storesinols 519. Einwirkung von schmelzendem Kali und Natron auf Storesinol: Bildung von Essigsäure und Salicylsäure 519. Destillation des Storesinols mit Zinkstaub: Nachweis von Phenol, Benzol, Toluol 520. Trockene Destillation des Storesinols: Nachweis von Phenol, Kresol 521, sowie Benzol und Toluol und wahrscheinlich Phenylacetylen 522. Bromierungsversuche mit Storesinol 522. Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche 523. Storesinol-Methyläther 523. Nitrifikations-, Oxydations- und Reduktionsversuche des Storesinols 524. Verhalten des Storesinols gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin 526. Prüfung auf Meth- und Aethoxylgruppen 526. Einwirkung von Schwefelsäure auf Storesinol: Styrogenin 526. Eigenschaften und Zusammensetzung desselben 527. Einwirkung von von HBr und HJ auf Storesinol 528. Ueber das Vorkommen von Styrol im Styrax 529. Quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Styrax 531. Zusammenstellung der Resultate 531.

Styresinol, Harzalkohol aus dem amerikanischen Styrax 537, dessen Kalium-Verbindung 539.

Styrogenin, Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Storesinol 526.

Styrol, Vorkommen im orientalischen Styrax 529, im amerikanischen Styrax 540.

T.

Theesaponin, Theesaponinsäure 366.

Theobromin und Koffeïn, Untersuchungen über die Salzbildung derselben 48. Elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässeriger Lösung 50. Vorgänge beim Lösen desselben in verdünnten Säuren 53. Elektrolytische Dissociation des Koffeïns in wässeriger Lösung 59. Vorgänge bei der Einwirkung von Natronlauge auf die wässerige Koffeïnaufschwemmung 61. Untersuchungen über das Theobromin 62. Verhalten desselben beim Trocknen und Erhitzen 62. Löslichkeit in Wasser 64, desgleichen in wässeriger Salzsäure 68, desgleichen in wässeriger Natronlauge 69. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in Wasser 71. Berechnung der Dissociationskonstanten für die saure elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässeriger Lösung 76. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in wässeriger Salzsäure 81. Berechnung der Dissociationskonstanten für die basische elektrolytische Dissociation des Theobromins 84. Elektrische Leitfähigkeit in wässeriger Natronlauge 85.

Tiglinsäure aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure 379, 380, 392.

Tolidin, arrylthiosulfonsaure Salze desselben 143.

p-Toluolthiosulfonsaure Salze vom Berberin 126, Brucin 129, Strychnin 130, Morphin 131, Kodein 132, Cinchonin 133, Cinchonidin 134, Chinin 135, Chinidin 136, Guanidin 137, Anilin 138, m-Phenylendiamin 140, p-Phenylendiamin 141, Benzidin 142, Tolidin 143.

Trimethylphloroglucin, Spaltungsprodukt des Kosotoxins 688, 691.

Triundecylensäureanhydrid 2.

Tropin, über die Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome in demselben 663.

Tropinsäuren und die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ecgonin 663. Theoretische Erwägungen über die Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin 663, im Ecgonin 665. Darstellung der r-Tropinsäure 669. Spaltung derselben mit Hilfe des Cinchoninsalzes unter Anwendung von Alkohol-Aceton 670. Eigenschaften der d- und l-Tropinsäure 671. Drehungsvermögen des l-tropinsauren Ammoniums 672.

U.

Ugandaaloë, über dieselbe 241. Handelssorten; äussere Eigenschaften dieser Aloesorte 241. Darstellung des Ugandaaloins 242. Verhalten desselben gegen Lösungsmittel sowie gegen Reagentien 243. Elementare Zusammensetzung 243. Bestimmung der Molekulargrösse 244. Benzoylierung des Ugandaaloins 244. Bestimmung der Methoxylgruppen 244. Verhalten gegen HCl, HNO_3, Br und Cl 245. Vergleich von Ugandaaloin mit Capaloin 245. Harz der Ugandaaloë 247. Emodin aus Ugandaaloë 248.

V.

Vanillin, Bestandteil des orientalischen Styrax 511, des amerikanischen Styrax 535.

W.

Wasserstoffsuperoxyd, aktivierender Einfluss desselben auf Kupfersalze 623.

X.

Xanthoria parietina, Prüfung ders. auf ihre enzymatische Wirkung 586.

Xylocassia (Xylocinnamomum, Cassia lignea) s. zur Kenntnis des Zimmt 200.

Z.

Zimmt, Beiträge zur Kenntnis desselben 181. Gewinnung und Bau der Rinde des Ceylon-Zimmts nach den Mitteilungen anderer Autoren 182. Korrigierung dieser Angaben in Bezug auf die Grössenverhältnisse der Rinde sowie deren Anatomie 182. Beschreibung des Baues der primären Rinde 182, sowie der Entwickelung des gemischten sklerotischen Ringes beim Ceylon-Zimmt 183. Ueber das Verhalten dieses Ringes resp. über den Ersatz desselben durch andere Gewebe bei einigen anderen Zimmtarten; Cinnamomum Burmanni 188, sowie einer aus China stammenden Rinde 189. Bemerkungen über den Bau der Porenzellen, sowie Grösse und Form der Krystalle verschiedener Cinnamomumarten und über deren Wichtigkeit für die Charakterisierung der einzelnen Cinnamomumarten 190. Beschreibung einiger noch nicht untersuchter resp. wenig bekannter Zimmtrinden: Saigon-Zimmt 191, Cassia vera (C. lignea, C. Chinois, Chinese Cassia) 192, Rinde von Cinnamomum Tamala (Cortex Malabathri) 197, Rinde von Cinnamomum obtusifolium Nees 197, Rinde von Cinnamomum iners 198, Rinde von Cinnamomum Wightii 199, Muster einer dünnen Rinde aus Hanburys Sammlung 199. Einige Bemerkungen über die als Cassia lignea, Xylocassia, Xylocinnamomum bezeichnete Zimmtdroge 200.

Zimmtaldehyd, Vorkommen im Rassamalaharz 546.

Zimmtsäure, freie, Bestandteil des orientalischen Styrax 510, des amerikanischen Styrax 535, des Rassamalaharzes 546

Zimmtsäure-Aethylester, sowie Phenylpropylester derselben, Bestandteile des orientalischen Styrax 513, des amerikanischen Styrax 536.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C.

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

Bi[illegible] [illegible]brary

PHOTOCOPY MAR 12 '87

LD 21-100m-12,'43 (8796s)

M505226

RS1
A8
v.239

BIOLOGY
LIBRARY